MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN . K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • D. D. V. SLYKE-NEW YORK • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-MICHIGAN · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MIKROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND II, ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 17 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 25. OKTOBER 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

Mikrochim. Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite abgedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

II. Band — Inhaltsverzeichnis — 1. u. 2. Heft

Seite

Rosenthaler, L. Nachweis der häufigsten Bestandteile von Harn- und Gallensteinen mit mikrochemischen Reaktionen 1

Anger, V. Zwei neue mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen 3

Beck, G. Mikrochemische Reaktionen des Scandiums 9

Dische, Z., und K. Schwarz. Mikromethode zur Bestimmung verschiedener Pentosen nebeneinander bei Gegenwart von Hexosen 13

Frehden, O., und Chen-Hua Huang. Nachweise von Glycerin 20

Kaunitz, H., und A. Marko. Über einen Ultrazentrifugenkreisel von hoher Leistungsfähigkeit 24

Bailey, A. J. The Detection, Identification and Gravimetric Determination of Pentosans and Pentoses 35

Augusti, S. Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben 47

Szebellédy, L. v., und W. Madis. Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator bei der Bestimmung von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat 57

Rappaport, F., und I. Reifer. Methodisches zur Milchsäurebestimmung 62

Peham, A. Zur Methodik der Purinbestimmung in kleinen Mengen tierischer Gewebe 65

Bosson, Gh. Microdosage Photométrique de l'Allantoïne 74

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRØM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • C. SUMULEANU-JASSY • L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MIKROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

II. BAND

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1937

Manzsche Buchdruckerei, Wien IX
Printed in Austria

Inhaltsverzeichnis

Erstes und zweites Heft

Abgeschlossen am 25. Oktober 1937

Seite

Rosenthaler, L. Nachweis der häufigsten Bestandteile von Harn- und Gallensteinen mit mikrochemischen Reaktionen 1

Anger, V. Zwei neue mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen 3

Beck, G. Mikrochemische Reaktionen des Scandiums 9

Dische, Z., und **K. Schwarz.** Mikromethode zur Bestimmung verschiedener Pentosen nebeneinander bei Gegenwart von Hexosen 13

Frehden, O., und **Chen-Hua Huang.** Nachweise von Glycerin 20

Kaunitz, H., und **A. Marko.** Über einen Ultrazentrifugenkreisel von hoher Leistungsfähigkeit 24

Bailey, A. J. The Detection, Identification and Gravimetric Determination of Pentosans and Pentoses 35

Augusti, S. Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben 47

Szebellédy, L. und **W. Madis.** Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator bei der Bestimmung von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat . 57

Rappaport, F., und **I. Reifer.** Methodisches zur Milchsäurebestimmung. (I. Mitteilung) 62

Peham, A. Zur Methodik der Purinbestimmung in kleinen Mengen tierischer Gewebe 65

Bosson, Gh. Microdosage Photométrique de l'Allantoïne 74

Krumholz, P., und **H. Watzek.** Über die katalytische Wirkung von Gold bei der Reduktion von Silbersalzen 80

Königstein, R., und **C. Wetzler-Ligeti.** Zur Methodik der mikrochemischen Fettbestimmung in biologischen Flüssigkeiten 85

Baroni, E. Über das Vorkommen von Kupfer in der Retina 91

Christiani, A. Frh. v., und **Ch. Hofmann.** Über die Spaltung von Glykosiden im Hochvakuum 93

Seite

Waelsch, H., und **S. Kittel.** Zur Mikrobestimmung des Calciums in Blutplasma und Blutserum 97

Feigl, F., und **V. Anger.** Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von nativem Eiweiß 107

Sabalitschka, Th. Nachweis und kolorimetrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln u. dgl. 111

Hecht, F. Die quantitative Mikro-Mineralanalyse und ihre Ergebnisse. (Sammelreferat) 120

Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 155

Buchbesprechungen 175

Drittes Heft

Abgeschlossen am 22. November 1937

Krumholz, P., und **F. Hönel.** Die mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen 177

Frehden, O., und **L. Goldschmidt.** Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln. (III. Mitteilung) 184

Hecht, F. Mikro-Silikatanalyse 188

Viditz, F. v. Einige Laboratoriumsbehelfe für analytische Arbeiten ... 209

Frehden, O. Eine neue Probe auf Verdorbenheit von Fetten 214

Hecht, F., und **M. v. Mack.** Mikrogravimetrische Bestimmung von Arsen und Antimon 218

Mack, M. v., und **F. Hecht.** Mikrogravimetrische Trennung von Zinn und Antimon 227

Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 242

Viertes Heft

Abgeschlossen am 24. Dezember 1937

Rappaport, F., und **I. Reifer.** Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen (Monosacchariden). (II. Mitteilung) 273

Thomson, Th. A. The Detection of Cobalt, Copper and Nickel 280

Azzam, Abdel Aziz. Some Contributions to the Microchemical Examination of Explosives and Ammunition 283

Beck, G. Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin 287

Kocsis, E. A., und **B. Bugyi.** Nachweis des Folliculins im filtrierten ultravioletten Licht 291

Seite

Martini, A. Über mikrochemische Reaktionen des Merkuro-Ions 296

Szebellédy, L., und **M. Ajtai.** Nachweis von Ferro- und Ferricyanid durch Katalyse 299

Strafford, N. A Colorimetric Method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter 306

Wenger, P., Ch. Cimerman et **A. Corbaz.** Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique 314

Fuchs, L. Ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat mit vollständig eingebautem Thermometer 317

Egriwe, E. Zum Nachweis von Methylalkohol 329

Fabian, F. Über ein Mikroscheidegerät 332

Diemair, W. und **G. Herrmann-Tross.** Die Anwendung von Mikroverfahren bei der Lebensmitteluntersuchung (Sammelreferat) 333

Haas, P. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes 343

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften 359

Buchbesprechungen 363

Autorenverzeichnis 365

Nachweis der häufigsten Bestandteile von Harn- und Gallensteinen mit mikrochemischen Reaktionen.

Von

L. Rosenthaler, Bern.

(Eingegangen am 5. Mai 1937.)

Die Steine werden zunächst möglichst fein zerrieben. Das Pulver verwendet man nach mikroskopischer Betrachtung zu folgenden Reaktionen:

1. Man versetzt ein wenig Pulver in der Gaskammer mit verdünnter Schwefel- oder Essigsäure und bedeckt mit einem Objektträgerbruchstück, an dessen Unterseite sich ein Tropfen Barytwasser befindet. Wenn Trübung: *Carbonat.* Vergleich mit einem blinden Versuch wünschenswert.

2. Man kann dieselbe Probe noch zur Prüfung auf Ammoniak verwenden, indem man nach Beendigung des ersten Versuches mit Natronlauge alkalisch macht und die Gaskammer mit einem Objektträgerbruchstück bedeckt, an dessen Unterseite sich ein Tropfen *Neßlers* Reagens befindet. Wenn gelb- oder rotbraune Färbung oder Trübung: *Ammoniak.*

3. Man erwärmt ein wenig der Probe auf dem Objektträger mit verdünnter Schwefelsäure. Die Bildung von Gipsnadeln beweist Vorhandensein von: *Calcium.*

4. Man dampft auf dem Objektträger ein wenig der Probe mit verdünnter Salzsäure ab, nimmt den Rückstand mit einem Tropfen Wasser auf und versetzt dann mit Ammoniak. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magnesium und Phosphorsäure, also auch bei ursprünglicher Anwesenheit von Ammoniummagnesiumphosphat, entsteht eine Trübung oder Fällung, aus der sich die rhombischen Kristalle von Ammoniummagnesiumphosphat bilden: *Magnesiumphosphat.* Man kann auch so vorgehen, daß man zwei Präparate durch Abdampfen mit verdünnter Salzsäure herstellt, den einen Rückstand zum Nachweis des Magnesiums mit ammoniakalischer Ammonphosphatlösung (*Pahl*sches Reagens), den anderen zum Nachweis der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur versetzt. Schließlich kann man den Nachweis von Phosphat und Magnesium auch so führen, daß man ein wenig des Pulvers in einem Reagensgläschen in Salpetersäure löst und die Lösung zusammen mit Ammonmolybdatlösung erhitzt. Von dem entstandenen gelben Phosphatniederschlag filtriert

man ab und weist im Filtrat das Magnesium mit einer der Farbenreaktionen nach, die darauf beruhen, daß nach Zusatz bestimmter Farbstoffe und Alkali charakteristisch gefärbte Niederschläge entstehen.[1] Versetzt man z. B. mit einer alkalischen Lösung von Istizin (= Chrysazin), so entsteht — bei geringem Gehalt an Magnesium erst allmählich — ein lilafarbener Niederschlag.

5. Man löst in verdünnter Schwefelsäure und schichtet die Lösung auf eine Lösung von Resorzin in konzentrierter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Oxalsäure blaugrüner oder blauer Ring: *Oxalsäure.*

6. Man erwärmt ein wenig Pulver mit Salpetersäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad, ohne zur Trockene einzudampfen. Einen Tropfen der so erhaltenen Flüssigkeit versetzt man auf dem Objektträger mit ein wenig Natriumacetat und o-Phenylendiaminhydrochlorid. War ursprünglich Harnsäure zugegen, so entstehen aus deren Oxydationsprodukt Alloxan gelbe Spieße und Prismen (*Behrens*): *Harnsäure.*

7. Man versetzt ein wenig Pulver auf dem Objektträger mit alkoholischer Digitoninlösung und bedeckt mit einem Deckglas. Bilden sich Nädelchen (der Digitonin-Cholesterin-Verbindung), dann Vorhandensein von: *Cholesterin.*

8. Man versetzt ein wenig Pulver auf dem Objektträger mit gesättigter alkoholischer Kalilauge. Auftreten von Seifennädelchen beweist Vorhandensein von: *Fettsäure.* Die Reaktion sagt natürlich nichts darüber aus, ob die Fettsäuren frei oder gebunden (Fette, Cholesterinester) vorliegen.

Zusammenfassung.

In Form eines systematischen Arbeitsganges werden die mikrochemischen Nachweisreaktionen für die häufigsten Bestandteile von Harn- und Gallensteinen angegeben. Die Reaktionen auf *Carbonat, Ammoniak, Calcium, Magnesium, Oxalsäure, Harnsäure, Cholesterin* und *Fettsäuren* werden beschrieben.

Summary.

Microchemical qualitative tests for the most common constituents of urine and bile concrements are given in the form of a systematical procedure. Reactions for carbonate, ammonia, calcium, magnesium, oxalic acid, uric acid, cholesterol, and fatty acids are described.

Résumé.

L'auteur indique les réactions microchimiques, permettant de déceler les plus fréquents composants des cholélithes et des urolithes à l'aide d'un mode d'examen systématique. L'auteur décrit les réactions données par les *carbonates, l'ammoniaque, le calcium, le magnésium, l'acide oxalique, l'acide urique, la cholestérine* et *les acides gras.*

[1] Vgl. hierzu *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig. 1935. S. 260.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule, Wien XVI,
Vorstand: Prof. Dr. *F. Feigl.*

Zwei neue mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen.*

Von

V. Anger.

(Eingegangen am 12. Mai 1937.)

I. Nachweis von primären aromatischen Aminen mit Natriumpentacyanoaquoferriat.

Bei der Überprüfung eines neuen Nachweises auf sekundäre aliphatische Amine mit Nitroprussidnatrium und Acetaldehyd[1] wurde die Beobachtung gemacht, daß eine etwa 14 Tage alte Nitroprussidnatriumlösung mit Anilin eine Grünfärbung gab. Eine frisch bereitete Lösung von Nitroprussidnatrium zeigte diese Reaktion nicht, erhielt aber die Fähigkeit, mit Anilin zu reagieren durch eine viertelstündige Bestrahlung mit einer Analysenquarzlampe. Außer Anilin reagieren eine Reihe anderer aromatischer Amine mit bestrahlter Nitroprussidnatriumlösung unter Grün- oder Blaufärbung.

Da bei der Bestrahlung der Nitroprussidnatriumlösung das Auftreten salpetriger Säure mittels der *Grieß*schen Reaktion nachgewiesen werden konnte, ist es wahrscheinlich, daß durch die Einwirkung des Lichtes die NO-Gruppe im Nitroprussidnatrium eliminiert und durch Wasser ersetzt wird, gemäß:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + H_2O \rightarrow Na_2[Fe(CN)_5H_2O] + NO,$$

wobei das gebildete NO an der Luft in salpetrige Säure übergeht.

Das synthetische Natriumpentacyanoaquoferriat[2] ($Na_2[Fe(CN)_5H_2O]$) zeigte in der Tat die gleichen Farbreaktionen wie bestrahlte Nitroprussidnatriumlösung, ebenso, wenngleich nicht so rasch einsetzend, das Natriumpentacyanoamminferriat $Na_2[Fe(CN)_5NH_3]$. Die Reaktion mit aromatischen Aminen verläuft am schnellsten in schwach sodaalkalischer Lösung. Über den Mechanismus der Reaktion und die Konstitution der farbigen Reaktionsprodukte läßt sich derzeit noch nichts aussagen.

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Vgl. *F. Feigl* und *V. Anger*: Mikrochim. Acta **1**, 127 (1937).

[2] Hergestellt nach *K. A. Hofmann*: Liebigs Ann. **312**, 18 (1900).

Die violette Lösung von Natriumpentacyanoaquoferriat wird auf Zusatz von Soda in etwa 24 Stunden hellgelb und reagiert dann viel schneller als eine frisch bereitete Lösung. Diese Umfärbung nach Gelb findet jedoch nur an der Luft statt, verschlossen aufbewahrte Lösungen bleiben violett. Möglicherweise wird der Luftsauerstoff vom Komplex peroxydartig gebunden, eine Erscheinung, die schon *W. Manchot* beobachtet hat.[1] Im Einklang hierzu steht auch die Beobachtung, daß bei der Ausführung der Reaktion zwischen einer frisch bereiteten Natriumpentacyanoaquoferriatlösung und Anilin in der Eprouvette die Färbung von oben her eintritt und sich langsam gegen den Boden fortsetzt. Es scheint also zum Eintritt der Reaktion Sauerstoff notwendig zu sein.

Als Reagens läßt sich außer reinem Natriumpentacyanoaquoferriat oder bestrahlter Nitroprussidnatriumlösung auch eine mit Bromwasser bis zur Violettfärbung versetzte 2%ige Lösung von Natriumpentacyanoamminferroat ($Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$) verwenden. Hierbei entsteht aus dem Natriumpentacyanoamminferroat durch Oxydation mit Brom das violette Natriumpentacyanoaquoferriat, dessen Farbe durch weiteren Zusatz von gelbem Natriumpentacyanoamminferroat kompensiert werden kann, so daß man eine gelbe Reagenslösung erhält; dieser Lösung kann man gleich Natriumcarbonat zusetzen. Da ein so bereitetes Reagens überschüssiges Natriumpentacyanoamminferroat enthält und dieses mit Nitroso-[2] und Hydrazinverbindungen[3] reagiert, ist bei Anwesenheit dieser Gruppen die Verwendung einer bestrahlten Nitroprussidnatriumlösung vorzuziehen. Hydrazine lassen sich überdies leicht durch Zusatz von Formaldehyd maskieren (Bildung von Hydrazon).

Die Reaktion ist spezifisch für primäre aromatische Amine; einige heterozyklische Amine mit aromatischem Charakter reagieren ebenfalls, mit zum Teil anderen Farben.

Ausführung der Reaktion: Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird auf der Tüpfelplatte oder im Mikrotiegel mit einem Tropfen der Reagenslösung und nötigenfalls noch mit etwas verdünnter Sodalösung versetzt, wobei je nach Menge sofort oder in wenigen Minuten eine mehr oder weniger intensive Grün- oder Blaufärbung auftritt.

Reagenzien: Eine mit Bromwasser bis zur Violettfärbung versetzte 2%ige Natriumpentacyanoamminferroatlösung[4], der man zur Farbauf-

[1] *W. Manchot* und *P. Woringer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3521 (1913).

[2] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 362.

[3] loc. cit. S. 398.

[4] Natriumpentacyanoamminferroat läßt sich in einfacher Weise nach *K. A. Hofmann* [Liebigs Ann. **312**, 21 (1900)] herstellen, indem man Nitroprussidnatrium mit der dreifachen Menge konz. Ammoniak versetzt, unter Eiskühlung 24 Stunden stehen läßt, hierauf mit Alkohol verdünnt, filtriert und mit Alkohol nachwäscht.

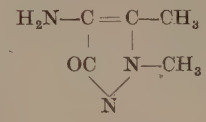
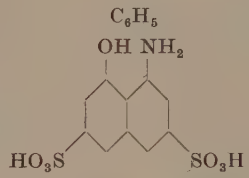
hellung weiteres Prussosalz bis zum Farbumschlag nach Gelb zusetzt. Dieser Lösung werden 2% Soda zugesetzt.

Die mittels dieser Reaktion erreichbaren Erfassungsgrenzen sowie die auftretenden Farben sind aus nachstehender Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I.

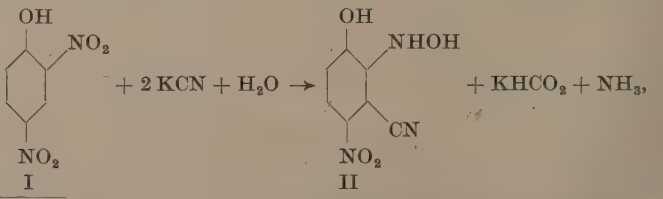
Name	Formel	Erfassungsgrenze γ	Grenzkonzentration	Farbe
Anilin	$C_6H_5NH_2$	0,5	1:100000	grün
o-Toluidin	$C_6H_4(CH_3)NH_2$	0,2	1:250000	grün
o-Aminodiphenyl	$C_6H_5 \cdot C_6H_4NH_2$	1	1:50000	grün
α- u. β-Naphthylamin	$C_{10}H_7NH_2$	2	1:25000	grün
o-Phenylendiamin	$C_6H_4(NH_2)_2$	1	1:50000	grün
m-Phenylendiamin		2	1:25000	grün
p-Phenylendiamin		0,1	1:500000	blau
m-Toluylendiamin	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1, 2, 4)	1	1:50000	blaugrün
p-Toluylendiamin	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1, 2, 5)	0,1	1:500000	blau
Benzidin	$H_2NC_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$ (4, 4′)	1	1:50000	blaugrün
1,8-Naphthylendiamin	$C_{10}H_6(NH_2)_2$	10	1:5000	braungrün
m-Bromanilin	$C_6H_4BrNH_2$	5	1:10000	grün
o-Nitranilin	$C_6H_4(NO_2)NH_2$	reagiert nicht		
m-Nitranilin		50	1:1000	grün
p-Nitranilin		10	1:5000	grün
2,4-Dinitranilin	$C_6H_3(NO_2)_2NH_2$	reagiert nicht		
o-Aminophenol	$C_6H_4(OH)NH_2$	1	1:50000	braungrün
m-Aminophenol		10	1:500	grau
p-Aminophenol		0,1	1:500000	grünlichblau
p-Anisidin	$C_6H_4(OCH_3)NH_2$	0,5	1:100000	grün
2,4-Diaminophenol	$C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ (1, 2, 4)	1	1:50000	grün
p-Aminoacetophenon	$CH_3CO \cdot C_6H_4NH_2$	50	1:1000	grün
2,5-Diaminoanisol	$C_6H_3(OCH_3)(NH_2)_2$	1	1:50000	blau
o-Aminobenzoesäure	$C_6H_4(COOH)NH_2$	10	1:5000	grün
p-Aminobenzoesäure		100	1:500	olivgrün
p-Aminobenzoesäureäthylester	$C_6H_4(COOC_2H_5)NH_2$	reagiert nicht		

Fortsetzung der Tabelle I.

Name	Formel	Erfassungsgrenze γ	Grenzkonzentration	Farbe
Aminoterephthalsäure	$C_6H_4(COOH)_2NH_2$ (1, 4, 2)	reagiert nicht		
Sulfanilsäure	$C_6H_4(SO_3H)NH_2$ (1, 4)	500	1:100	grün
Aminotetrazol	$CHN_4 \cdot NH_2$	100	1:500	violettrosa
Arsanilsäure	$C_6H_4(AsO_3H_2)NH_2$ (1, 4)	reagiert als feste Substanz grün		
8-Aminochinolin	$C_9H_6N \cdot NH_2$	1	1:50000	blaugrün
α-Aminopyridin	$C_5H_4N \cdot NH_2$	10	1:5000	grün
4-Amino-1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon		5	1:10000	rosa
H-Säure		20	1:250	braun

II. Nachweis von m-Dinitroverbindungen mit Kaliumcyanid.

m-Dinitroverbindungen liefern beim Erwärmen mit Alkalicyanidlösung eine rotbraune bis violette Färbung bzw. Fällung, die gegenüber verdünnten Säuren resistent ist, im Gegensatz zu der Umfärbung von Nitrophenolen mit Alkalien, welche durch Säurezusatz sofort zurückgeht. Die bei der Reaktion mit Cyaniden entstehenden Produkte sind nur zum Teil in ihrer Konstitution aufgeklärt; es handelt sich hierbei um substituierte Phenylhydroxylamine,[1] beispielsweise entsteht aus dem 2,4-Dinitrophenol (I) gemäß



I II

[1] *L. Pfaundler* und *A. Oppenheim*: Ztschr. Chem. **1865**, 470; *W. Borsche* und *E. Böcker*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1844 (1904).

das 2-Hydroxylamino-3-oxy-6-nitro-benzonitril (II), die sogenannte Metapurpursäure. 1,8-Dinitronaphthalin, das ja als Metaverbindung aufgefaßt werden kann, verhält sich im Gegensatz zu sonstigen Perinaphthalinderivaten wie ein m-Dinitronaphthalin. Mono- und o-Dinitrobenzolderivate sowie 1,5-Dinitronaphthalin reagieren nicht, so daß eine Erkennung von m-Dinitroderivaten auch in Gegenwart anderer Nitroverbindungen möglich ist.

Eine praktische Bedeutung dürfte die Reaktion für die qualitative Untersuchung von Sprengstoffen und von Riechstoffen der Moschusreihe haben.

Ausführung der Reaktion: Ein Tropfen einer Lösung oder ein Stäubchen der zu untersuchenden Substanz wird in einem Mikrotiegel mit einem Tropfen KCN-Lösung versetzt und über einem Mikrobrenner schwach erwärmt. Bei Anwesenheit von m-Dinitroverbindungen tritt eine Violett- oder Rotfärbung auf, die auch nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure nicht verschwindet.

Reagenzien: 1. 10%ige Kaliumcyanidlösung;
2. 2 n-Salzsäure.

Die mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reaktion erreichbaren Erfassungsgrenzen sind aus der nachstehenden Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II.

Name	Formel	Erfassungsgrenze	Farbe
m-Dinitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ (1, 3)	10 γ	violett
Chlordinitrobenzol	$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (1, 2, 4)	1 γ	rot
Pikrylchlorid	$C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6)	2 γ	rotbraun
Dinitrophenol	$C_6H_3(OH)(NO_2)_2$ (1, 2, 4)	1 γ	rot
Pikrinsäure	$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6)	2 γ	rotbraun
Dinitranilin	$C_6H_3(NH_2)(NO_2)_2$ (1, 2, 4)	1 γ	rot
Pikramin	$C_6H_2(NH_2)(NO_2)_3$ (1, 2, 4, 6)	2 γ	rotbraun
Dinitrochlorbenzoesäure	$C_6H_2Cl(COOH)(NO_2)_2$ (1, 4, 2, 6)	2 γ	rotbraun
Dinitroaminobenzoesäure	$C_6H_2(NH_2)(COOH)(NO_2)_2$ (1, 4, 2, 6)	1 γ	rotbraun
1,8-Dinitronaphthalin	$C_{10}H_6(NO_2)_2$ (1, 8)	10 γ	braun
α-Dinitronaphthol	$C_{10}H_5(OH)(NO_2)_2$ (1, 2, 4)	2 γ	schwarzbraun

Zusammenfassung.

Primäre aromatische Amine geben mit Nitropentacyanoaquoferriat blaue bis grüne Reaktionsprodukte, welche den Nachweis kleiner Mengen von Amin in Form von Tüpfelreaktionen gestatten.

m-Dinitroverbindungen liefern mit Kaliumcyanid rote bis violette Reaktionsprodukte (Phenylhydroxylaminderivate), die gegen Säure resistent sind und dadurch die Erkennung von m-Dinitroverbindungen neben anderen Nitrokörpern in Form von Tüpfelreaktionen ermöglichen.

Summary.

Primary aromatic amines give, with nitro-pentacyano-aquoferriate, blue or green reaction products which allow to detect small quantities of amines by means of spot tests.

m-Dinitro compounds give red or violet reaction products (phenylhydroxylamine derivatives) with potassium cyanide. Those products, being resistent to acid, make it possible to detect, by means of spot tests, m-dinitro compounds in the presence of other nitro substances,

Résumé.

Les amines aromatiques primaires donnent avec le nitro-aquoferriate pentacyanique des produits de réaction bleus à verts, qui permettent de déceler des quantités minimes d'amines à l'aide des réactions de taches.

Les combinaisons métadinitro donnent avec le cyanure de potassium des produits de réaction rouges à violets (des dérivés de la phénylhydroxylamine), inaltérables en milieu acide et permettant ainsi de reconnaître les combinaisons métadinitro à côté d'autres combinaisons nitro à l'aide de réactions de taches.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Mikrochemische Reaktionen des Scandiums.

Von

G. Beck.

(Eingegangen am 18. Mai 1937.)

Für Scandium sind, wie kaum bei einem anderen Element, zum Nachweis mikrochemische Reaktionen von der größten Bedeutung. Nicht lediglich deshalb, weil dieses Element, geochemisch gesprochen, zu den seltensten gehört; es gibt viele andere Elemente, z. B. Arsen, Zinn, Brom, Quecksilber u. a., die beim Aufbau der Erdrinde schwächer vertreten sind und doch nicht zu den seltenen Elementen gezählt werden, da sie oft lokal in Erzadern angereichert sind. Das Scandium findet sich dagegen nur in ganz spärlichen Vorkommen in Form von selbständigen Mineralien, wie Thorveitit oder Wiikit. Hingegen kommt es überall in den Gesteinen ziemlich gleichmäßig verbreitet, im Durchschnitt[1] in Gehalten von etwa $6 \cdot 10^{-6}$ vor. Es scheint dem Scandium an der formenden Kraft zum Aufbau von Kristallen zu fehlen, was sich nicht nur in der geochemischen Verteilung äußert, sondern auch im Verhalten seiner Verbindungen. Es gelingt kaum, kristallinische Fällungen von Scandium zu erhalten; die Verbindungen sind entweder amorph oder in Wasser außerordentlich leicht löslich. In diesem Zusammenhang sei auch das von *W. Crookes*[2] erstmalig beobachtete Verhalten des Scandiumcamphorates erwähnt, das beim Reiben im Mörser infolge elektrischer Aufladung der Teilchen nach allen Seiten auseinanderfliegt.

Das Material für die vorliegende Untersuchung, welche die Auffindung neuer Scandiumreaktionen zum Ziele hatte, wurde aus norwegischem Thorveitit hergestellt. Das fein gepulverte Mineral wurde im Platintiegel mit Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure einen Tag stehen gelassen, dann abgeraucht, das Scandiumsulfat in Wasser gelöst und mit ammoniakalischer Tartratlösung das Scandium nach *R. J. Meyer*[3] in der Siedehitze gefällt. Bei dieser Operation werden Titan und die

[1] Vgl. *I.* und *W. Noddack*: Angew. Chem. **1**, 1 (1936).
[2] Ztschr. anorgan. allg. Chem. **61**, 374 (1909).
[3] Nernstfestschr. 302. Chem. News **106**, 13 (1912).

Yttererden mitgefällt. Durch Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Kaliumsulfat wurde das Scandiumsulfat rein erhalten.

Es wurde zuerst das Verhalten gegen Morin untersucht. Ich hatte bereits in einer früheren Arbeit[1] erwähnt, daß das Scandium mit Morin im ultravioletten Licht (U. V. Licht) am stärksten unter allen seltenen Erden fluoresziere, nicht aber im Tageslicht. Damals standen mir nur minimale Mengen Scandiumsalz zur Verfügung. Es zeigte sich nun aber, daß die Scandium-Morin-Verbindung in größerer Konzentration auch im Tageslicht fluoresziert, am besten in schwach mineralsaurer Lösung. Es ist somit neben Aluminium und Gallium das dritte Element, dessen Morinverbindung dieses Verhalten zeigt. Die Erfassungsgrenze des Nachweises mit Morin beträgt 30 γ im Tageslicht; Natriumacetat setzt bei Scandium, nicht aber bei Aluminium und Gallium die Intensität herab, Fluorid löscht, wie bei Aluminium, die Fluoreszenz aus. Im U. V. Licht zeigt Scandium gegenüber Aluminium und Gallium beim Leuchten einen Stich ins Braunrot. Erfassungsgrenze 0,03 γ Sc. Löst man die Morinverbindung in Ammoniumcarbonat, so schlägt die Fluoreszenz in Gelbgrün um (Aluminium und Galliumlösungen werden gelb, wie alkalisches Morin). Es teilt dieses Verhalten mit Beryllium und Zirkonium, von denen es jedoch leicht unterschieden werden kann, indem Beryllium in Natronlauge grün fluoresziert und Zirkonium in essigsaurem Medium gelbgrün. Thorium besitzt in Ammoniumcarbonatlösung sowohl im Tageslicht wie im U. V.-Licht eine sehr schwache Fluoreszenz. Erfassungsgrenze[2] für Scandium im Tageslicht 30 γ, im U. V.-Licht 0,6 γ. Da auch Yttererden im U. V.-Licht gelbgrün leuchten, muß man vorher eine Trennung vornehmen, indem man mit einem Überschuß von Natriumfluorid versetzt, wobei die Yttererden ausfallen, während Natriumscandiumfluorid in Lösung bleibt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure gewinnt man das Scandiumsulfat rein.

Weniger empfindlich ist die Reaktion des Scandiums mit Natriumalizarinsulfonat. In schwach saurer Lösung fällt ein violetter Niederschlag aus, der auf Zusatz von Natriumacetat noch verstärkt wird. Den analogen Niederschlag geben die übrigen seltenen Erden. Setzt man jedoch auf 2 Teile Lösung 1 Teil 30%ige Essigsäure hinzu, so werden die Niederschläge der übrigen Erden gelöst, und nur die Scandiumverbindung bleibt ungelöst. Erfassungsgrenze 0,1 mg Sc. Aluminium und Beryllium stören nicht.

Aurintricarbonsaures Natrium fällt aus Lösungen von Scandiumsalzen einen roten Niederschlag, der sich zum Unterschied von der analogen Aluminiumverbindung in Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löst.

---

[1] *G. Beck*: Mikrochem. **20**, 194 (1935).

[2] Sämtliche Erfassungsgrenzen beziehen sich auf 1 ccm.

1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon gibt in alkalischer Lösung wie Magnesium und Beryllium eine Blaufärbung, bei größerer Konzentration einen blauen Niederschlag.

Will man kristallinische Fällungsreaktionen erhalten, so muß man das Scandium in komplexe Verbindungen überführen. Am geeignetsten erschien zu diesem Zwecke das leichtlösliche Natriumscandiumfluorid als Ausgangslösung. Luteokobaltinitrat gab als einziges von vielen untersuchten Reagenzien einen sehr schwer löslichen Niederschlag. Er ist von gelbbrauner Farbe und hat die Formel $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$.

Der Niederschlag wurde zur Ermittlung der Zusammensetzung mit Schwefelsäure abgeraucht. 62,6 mg Substanz gaben 67,0 mg Sulfat. Berechnet für die Umsetzung $2\ [Co(NH_3)_6][ScF_6] \rightarrow 2\ CoSO_4 + Sc_2(SO_4)_3$ ebenfalls 67,0 mg. Als Reagens bereitet man sich eine gesättigte Natriumfluoridlösung, in die man bei 40° Kobaltihexamminnitrat bis zur Sättigung einträgt.

Aquopentamminkobaltichlorid und Luteochrominitrat geben ähnliche Fällungen, aber in etwas größeren und schöneren Kriställchen von der Zusammensetzung $[Co(NH_3)_5H_2O][ScF_6]$, bzw. $[Cr(NH_3)_6][ScF_6]$. 42,30 mg rosafarbenes Aquopentamminscandiumfluorid gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 45,50 mg $Sc_2(SO_4)_3 + 2\ CoSO_4$, ber. 45,21 mg. Analog gaben 95,35 mg Luteochromiscandiumfluorid 109,8 mg fleischfarbenes $CrSc(SO_4)_3$, statt der berechneten 111,2 mg.

In saurer Lösung geben mit diesem Reagens auch Aluminium, Beryllium und Zirkonium Niederschläge, die zum Unterschied von der Scandiumfällung amorph sind. Man kann die Reaktion spezifisch gestalten, indem man die zu untersuchende Substanz in Ammoniumcarbonat löst. Aluminium scheidet dabei schon aus, Beryllium gibt aus dieser Lösung mit Luteokobaltifluorid keine Fällung, Zirkon fällt amorph, während Scandium in Form regulärer Hexaeder ausfällt. Bei dieser Art der Ausführung fällt die Verbindung nur langsam aus, und die Kriställchen, die man erst bei starker Vergrößerung erkennt, werden deutlicher. Erfassungsgrenze 10 γ. Magnesium gibt in ammoniakalischem Medium mit Luteokobaltifluorid ebenfalls eine gelbe, mikrokristalline Fällung. Die Kristalle sind aber viel größer und haben die Form von Oktaedern mit verschiedenen Kombinationen, sodaß eine Verwechslung nicht möglich erscheint.

Mit den geschilderten Methoden wurden einige Mineralien auf Scandium untersucht. Da das Fluorid eine sehr beständige und sogar in starken Mineralsäuren unlösliche Verbindung des Scandiums darstellt, schien es aussichtsreich, Fluorite in dieser Richtung zu untersuchen. Tatsächlich konnte in einem Flußspat von *Goppenstein (Wallis)* Spuren Scandium gefunden werden. Eine etwas größere Menge dieses Elementes enthielt ein Epidot-Asbest-Gemisch von der *Kammegg* an der *Grimselstraße*.

Es konnte ferner nachgewiesen werden in schwarzen Turmalinen von *Trachsellauenen (Lauterbrunnental)* und von der *Lercheltinizone (Binntal)*.

Zusammenfassung.

Scandiumsalze liefern mit Morin eine grün fluoreszierende Verbindung; die Fluoreszenz wird durch Zusatz von Alkalifluorid ausgelöscht. Mit alizarinsulfosaurem Natrium fällt Scandium in schwach saurer Lösung aus. Aurintricarbonsäure bildet einen roten Niederschlag, der sich zum Unterschied von der analogen Aluminiumverbindung in Ammoniak mit gelbbrauner Farbe löst. Luteokobaltinitrat fällt aus Komplexlösungen von Scandiumfluorid einen gelbbraunen kristallinischen Niederschlag von $[Co(NH_3)_6][ScF_6]$. Die letztgenannte Reaktion gestattet auch eine Unterscheidung von Aluminium, Beryllium, Zirkon und Magnesium. Mit Hilfe der neuen Reaktionen wurden Mineralien auf Scandium untersucht.

Summary.

Scandium salts yield, with morine, a compound of green fluorescence which is extinguished by addition of alkali fluoride. With alizarine sodium sulphonate, scandium is precipitated in slightly acid solution. With aurine tricarbonic acid a red precipitate is formed and, when dissolved in ammonia, gives a yellowish-brown solution. Luteocobalt nitrate produces a yellow-brown crystalline precipitate of $[Co(NH_3)_6]\,[ScF_6]$ in complex solutions of scandium fluoride. The latter reaction allows to distinguish aluminium, beryllium, zirconium and magnesium. By means of the new reactions, minerals were tested for scandium.

Résumé.

Les sels du scandium donnent avec la morine une combinaison d'une fluorescence verte; cette fluorescence est éteinte si l'on ajoute un fluorure alcalin. Le sodium alizarinsulfonique précipite le scandium en liquide faiblement acidulé. L'acide aurintricarbonique donne un précipité rouge et contrastant ainsi avec la combinaison d'aluminium analogue, donne une solution de couleur jaune à brune avec l'ammoniaque. L'azotate lutéocobalteux agit sur les solutions complexes du fluorure de scandium en formant un précipité cristallin, jaune à brun $[Co(NH_3)_6]\,[ScF_6]$. Cette réaction permet de distinguer l'aluminium, le béryllium, le zirconium et le magnésium l'un de l'autre. A l'aide des nouvelles réactions, l'auteur détermina le scandium dans plusieurs minéraux.

Aus dem Physiologischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Durig*.

Mikromethode zur Bestimmung verschiedener Pentosen nebeneinander bei Gegenwart von Hexosen*.

Von

Z. Dische und K. Schwarz.

(Eingegangen am 19. Juli 1937.)

Die bisher beschriebenen Methoden zur Bestimmung der Pentosen basieren alle auf der Eigenschaft dieser Zucker, beim Erhitzen mit Säuren Furfurol zu liefern. Dieses wird entweder abdestilliert oder ausgeschüttelt und entweder gravimetrisch als Phloroglucid oder auf Grund einer der Farbreaktionen des Furfurols bestimmt. *G. Embden* und *M. Lenhartz*[1] haben vor einigen Jahren versucht, die *Bial*sche Farbreaktion der Pentosen mit $FeCl_3$haltiger Säure und Orcin zur Bestimmung der freien Pentosen im Muskel anzuwenden. Allen diesen Methoden haftet beim Arbeiten mit tierischem Material der Nachteil an, daß vor ihrer Ausführung die in diesem Material gegenüber den Pentosen in starkem Überschuß vorhandenen Hexosen stets entfernt werden müssen, da sie durch Bildung von Oxymethylfurfurol oder störenden Farbstoffen die genaue Bestimmung unmöglich machen. *Embden* und *Lenhartz* vergoren die im eiweißfreien Muskelextrakt befindliche Glucose vor Ausführung der *Bial*schen Reaktion. Es schien uns nützlich, eine Methode auszuarbeiten, bei der diese Komplikation des Arbeitsganges vermieden wird und die sich dadurch für Serienuntersuchungen am tierischen Material eignen würde.

Wir fanden, daß sich die *Bial*sche Reaktion bei Einhalten gewisser Bedingungen in bezug auf die Temperatur und Dauer des Erhitzens und der Konzentration der Säure zur Bestimmung freier und gebundener Pentosen neben Hexosen eignet, wenn man den Vergleich der einzelnen Proben nicht im Kolorimeter, sondern im *Pulfrich*-Stufenphotometer unter Verwendung des Farbfilters 61 ausführt.

---

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Ztschr. physiol. Chem. **201**, 149 (1931).

Unsere Versuche ergaben, daß die Bestimmung der Pentosen neben Hexosen mit Hilfe der *Bial*schen Reaktion in zwei verschiedenen Formen vorgenommen werden kann, und zwar: I. 2 ccm der pentosehaltigen Lösung werden mit 2 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vermischt, der auf 100 ccm ihres Volumens 0,5 ccm 10%iger $FeCl_3$-Lösung beigemischt worden ist, und nach Zusatz von 0,2 ccm 10%iger alkoholischer Orcinlösung wird das Gemenge durch 3 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt (*Reaktion I*).

II. 1 ccm der Lösung wird mit 5 ccm des oben erwähnten HCl-$FeCl_3$-Reagens und 0,4 ccm 10%iger Orcinlösung durch 3 Minuten in einem Wasserbad von 80° erwärmt (*Reaktion II*). Nach dem Erwärmen werden die Proben in Eiswasser getaucht und während der ganzen Zeit, in der der Vergleich der Lösungen im Photometer erfolgt, im Eiswasser gehalten. Dies erwies sich als notwendig, weil bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur die Farblösungen mit merklicher Geschwindigkeit ausblassen und schon geringe undefinierbare und unkontrollierbare Verunreinigungen bewirken, daß die einzelnen Proben nicht gleichmäßig ausblassen. Nach beiden Verfahren zeigen die Pentosen eine intensiv grüne Farbe. Die gleiche Farbe zeigen die pentosenhaltigen Nucleotide. Wir untersuchten die Muskeladenylsäure, die Hefeadenylsäure und das aus letzterer dargestellte Adenosin. Von anderen, in tierischen Geweben vorkommenden Körpern geben die Triosen, wie schon lange bekannt, die *Bial*sche Reaktion und behindern dadurch natürlich die Bestimmung der Pentosen. Doch ist dies, wie unsere Versuche ergaben, erst bei so großer Konzentration der Fall, wie sie in tierischen Geweben normalerweise nicht vorkommt. So zeigt z. B. der Glycerinaldehyd eine etwa neunmal so schwache Reaktion wie die äquivalente Menge Adenylsäure. Chondroitinschwefelsäure und Thymonucleinsäure zeigen erst in höheren Konzentrationen ganz uncharakteristische Verfärbungen. Die Hexosen dagegen zeigen schon in Konzentrationen, mit denen im tierischen Material stets zu rechnen ist, eine gelbe Farbe. Die Fructose reagiert dabei weit stärker als die Glucose. Aus diesem Grunde ist ein einfacher Vergleich verschiedener Lösungen tierischer Provenienz im Kolorimeter nicht immer möglich. Im *Pulfrich*-Stufenphotometer zeigen nun die grün gefärbten Pentoselösungen die intensivste Absorption bei Filter 43, eine etwas geringere bei Filter 57 und 61. Bei Filter 61 zeigt eine 0,1%ige Lösung von Glucose bei Reaktion I noch keine Absorption, eine 0,01%ige Lösung von Fructose eine etwa 20mal kleinere Absorption als eine äquivalente Menge Adenylsäure, bei Reaktion II sogar eine 50mal schwächere Farbe. Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, beeinflußt bei Filter 61 der Zusatz der 20fachen Menge Glucose zu einer Lösung der Adenylsäure und der fünffachen Menge zu einer Xyloselösung die Absorption bei Reaktion I nicht im geringsten. Die Fructose macht sich

erst bemerkbar, wenn ihre Konzentration etwa derjenigen der Adenylsäure äquivalent ist, was bei tierischen Geweben im allgemeinen nicht der Fall sein dürfte.

Tabelle I. Einfluß von Glucose- und Fructosezusatz auf die Farbintensität.

Reaktion I.

Pentose	Konzentration in mg%	Extinktionskoeffizient ohne Glucose	Extinktionskoeffizient mit Glucose	Konzentration der Glucose in mg%
Adenylsäure.....	5	0,211	0,211	10
		0,174	0,174	25
		0,174	0,174	10
		0,115	0,111	100
Xylose.....	10	0,333	0,314	25
		0,333	0,328	50
Arabinose.....	5	0,051	0,054	50

Pentose	Konzentration in mg%	Extinktionskoeffizient ohne Fructose	Extinktionskoeffizient mit Fructose	Konzentration der Fructose in mg%
Adenylsäure.....	4	0,086	0,080	1
		0,105	0,118	3,2
		0,072	0,097	12

Reaktion II.

Adenylsäure.....	3,3	0,046	0,051	2,5
	10	0,144	0,152	10

Bei reinen Pentoselösungen kann man die nach obigen zwei Vorschriften entstandenen Lösungen ohne weiteres kolorimetrieren. Bei Trichloressigsäureextrakten aus tierischen Organen und aus dem Blut erwies sich dies aber sehr oft als undurchführbar, da starke Trübungen entstehen. Man kann diese aber vollkommen beseitigen, wenn man einen Teil der Farblösung mit zwei Teilen einer Mischung von 1 Teil 96%igem Alkohol mit 1 Teil Äther vermischt. Der Farbton verschiebt sich nach Blau und die Farbe blaßt etwas aus, bleibt aber dann beim Stehen im Eiswasser und während der für die Ablesung im Stufenphotometer im allgemeinen notwendigen Zeit konstant.

Aus Tabelle II ersieht man, daß die Farbintensität der Reaktion bei Lösungen von Xylose im Bereiche von 1 bis 10 mg% und bei Muskeladenylsäure im Bereiche von 2,5 bis 10 mg% sowie bei Arabinose im Bereiche von 5 bis 20 mg% der Konzentration der Pentose proportional ist.

Tabelle II. Proportionalität zwischen dem Gehalt an Pentose und der Farbintensität.

Reaktion I.

ohne Alkohol-Äther-Zusatz			mit Alkohol-Äther-Zusatz		
Pentose	Konzentr. in mg%	Extinkt.-Koeffizient	Pentose	Konzentr. in mg%	Extinkt.-Koeffizient
Adenylsäure	10	0,824	Adenylsäure ...	10	0,203
	5	0,420		7,5	0,163
	3,3	0,268		5	0,097
„	7,5	0,577	„	10	0,220
	5	0,367		7,5	0,152
	2,5	0,187		5	0,109
Xylose	10	0,272	„	10	0,169
	6,6	0,197		5	0,080
„	10	0,333	„	7,5	0,196
	7,5	0,264		5	0,121
	5	0,161		2,5	0,065
				2	0,054
„	6	0,152			
	4	0,108	„	6,6	0,150
	2	0,054		5	0,120
	1	0,028		2,5	0,057
Arabinose	20	0,208	Xylose	20	0,176
	15	0,137		10	0,087
	10	0,102			
	5	0,054			

Reaktion II.

mit Alkohol-Äther-Zusatz		
Pentose	Konzentr. in mg%	Extinkt.-Koeffizient
Adenylsäure ...	10	0,085
	5	0,045
„	20	0,228
	10	0,105
„	20	0,215
	10	0,115
„	7,5	0,133
	5	0,092
	2,5	0,045

Die Farbintensität bei äquimolekularen Lösungen verschiedener Pentosen und Nucleotide.

Der eine von uns zeigte vor einiger Zeit,[1] daß bei den einzelnen Farbreaktionen der Kohlehydrate verschiedene Zucker eine sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit aufweisen und daß man auf diese Eigenschaft eine Methode zur Bestimmung verschiedener Zucker in Gemengen derselben gründen kann. Für die Pentosen gilt nun bei der *Bial*schen Reaktion das gleiche, wie aus Tabelle III zu ersehen ist. Wie bei den anderen Farbreaktionen der Zucker gilt auch für diese, daß das Verhältnis der Farbintensitäten der einzelnen Zucker bei den einzelnen Reaktionen sehr verschieden ist je nach der Dauer der Reaktion, der Temperatur, bei der sie stattfindet, und der Konzentration der Säure. So ist das Verhältnis der Farbintensität der in der Muskeladenylsäure enthaltenen Ribose und der Xylose bei der *Bial*schen Reaktion I wie 6 : 1, bei der Reaktion II aber wie 1 : 1. Und Ähnliches gilt für die anderen Pentosen bzw. ihre Nucleotide.

Tabelle III. Vergleich der Farbreaktionen verschiedener Pentosen.

Reaktion I.

Pentose	Konzentration in mg%	Extinktionskoeffizient bei Versuch I	II	III	IV
Xylose	20	0,146	0,129	0,094	—
Arabinose	20	0,079	0,063	0,042	0,105
Hefeadenylsäure	40	0,085	0,065	0,047	0,104
Xylose	20	0,133	0,137	0,186	0,176
Adenylsäure	5	0,092	0,080	0,109	0,120
Adenylsäure	5	0,109			
Glycerinaldehyd	10	0,097			

Reaktion II.

Adenylsäure	10	0,105	0,115	0,111	—
„	20	0,228	0,215	0,199	—
Xylose	10	0,104	—	—	—
„	20	—	0,225	0,222	—
Xylose	20	0,178	0,197	0,199	—
Arabinose	20	0,126	0,152	0,152	—
Hefeadenylsäure	40	0,067	0,076	0,071	—
Glycerinaldehyd	20	0,109	—	—	—
Adenylsäure	10	0,138	—	—	—

[1] *Z. Dische*: Mikrochem. **1**, 1 (1929).

Die Hefenucleinsäure, die bekanntlich beim Erhitzen mit Säuren viel weniger Furfurol liefert als die Muskeladenylsäure, zeigt auch bei den beiden Formen der *Bial*schen Reaktion eine viel schwächere Farbe als die letztere. Das aus der Hefenucleinsäure hergestellte Adenosin reagiert zwar stärker, aber noch immer wesentlich schwächer als Muskeladenylsäure. Die schwächere Reaktion der Hefeadenylsäure kann demnach nicht durch die Art der Bindung der Phosphorsäure mit der Pentose bedingt sein, sondern ist entweder die Folge einer verschiedenen Konfiguration der Pentose oder der Verschiedenheit der Bindung der letzteren an das Adenin in den beiden Adenylsäuren.

Bestimmung verschiedener Pentosen in Gemengen.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich, daß eine Bestimmung der Pentosen in einer Lösung nur dann möglich ist, wenn wir wissen, welche Pentosen sich in der Lösung befinden. Befinden sich zwei Pentosen in der Lösung, dann können wir beide mit Hilfe der *Bial*schen Reaktionen I und II bestimmen. Zu diesem Zweck wählen wir die Lösung einer der beiden Pentosen von bestimmtem Gehalt als Standardlösung und vergleichen die Farbintensität der zu untersuchenden Lösung mit derjenigen des Standards bei den Reaktionen I und II. Bezeichnen wir die beiden Pentosen mit A und B und es seien x_A und x_B ihre Konzentrationen in der zu untersuchenden Lösung. Wählen wir als Standard eine Lösung der Pentose B von der Konzentration c und es sei K_{I} und K_{II} das gefundene Verhältnis der Farbintensitäten unserer Lösung gegenüber dem Standard bei der Reaktion I und II, ferner k_{I} und k_{II} das Verhältnis der Farbintensitäten einer Lösung von A gegenüber einer gleichkonzentrierten Lösung von B bei der Reaktion I und II, dann ist

$$k_{\mathrm{I}}\, x_A + x_B = K_{\mathrm{I}} \quad \text{und} \quad k_{\mathrm{II}}\, x_A + x_B = K_{\mathrm{II}},$$

woraus x_A und x_B berechnet werden können. Die Bestimmung ist umso genauer, je mehr k_{I} und k_{II} differieren. Bei mehr als zwei Pentosen oder Pentosennucleotiden in der Lösung müßten noch weitere charakteristische Farbreaktionen herangezogen werden, bei denen die einzelnen Pentosen verschiedene Farbindices aufweisen.

Bestimmung der Pentosen in tierischen Geweben.

In tierischen Geweben kommen freie Pentosen in nennenswerten Mengen nicht vor. Dagegen wurden bisher vier pentosehaltige Nucleotide aus ihnen isoliert, von denen drei, und zwar Muskeladenylsäure und Adeninnicotinsäureamid-Di- und -Triphosphorsäure in fast allen Organen vorhanden sind. Da wir oben gesehen haben, daß die Bindung der Pentose an die Base für die Intensität der Farbreaktionen von Bedeutung ist, können wir erwarten, daß die Farbindices der Nucleotide bei verschie-

denen Reaktionen so verschieden sind, daß sie nebeneinander bestimmt werden können. In dieser Richtung sollen jetzt Versuche unternommen werden.

Bei Versuchen an Trichloressigsäurefiltraten von Blut und Muskel haben wir festgestellt, daß diesen Extrakten zugesetzte Pentosen ohne weiteres mit Hilfe der beiden hier beschriebenen Reaktionen bestimmt werden können.

Zusammenfassung.

Pentosen liefern bei Erwärmen mit Eisenchlorid-Salzsäure und Orcin eine charakteristische grüne Farbe, deren Intensität von mehreren Faktoren abhängt. Sie ist für die einzelnen Pentosen sehr verschieden; das Verhältnis der Farbintensitäten, welche verschiedene Pentosen liefern, hängt noch von der Ausführungsart der Reaktion ab. Es ist daher möglich, in einem Gemenge zwei verschiedene Pentosen nach einem einfachen Verfahren zu bestimmen. Die Gegenwart von Hexosen stört nicht, sofern die physiologisch vorkommenden Konzentrationen nicht überschritten werden.

Summary.

When heated with ferric chloride-hydrochloric acid and orcinol, pentoses give a characteristic green colour the intensity of which depends on various factors. The colour is very different with the individual pentoses; besides, the proportion of colour intensities which are effected by different pentoses depends on the way in which the reaction is carried out. Thus, it is possible to determine two different pentoses which are contained in a mixture, by means of a simple procedure. Hexoses, if present, do not interfere provided that such concentrations as prevail under physiological circumstances are not exceeded.

Résumé.

Si on fait chauffer des pentoses avec du perchlorure de fer, de l'acide muriatique et de l'orcine, les pentoses montrent une coloration verte caractéristique. L'intensité de cette couleur dépend de plusieurs éléments; de la nature des différentes pentoses et des différentes manières d'exécuter la réaction. Il est donc très simple de déterminer ainsi deux pentoses différentes dans un mélange. La réaction n'est point troublée par la présence d'hexoses, pourvu que leur concentration ne soit pas plus grande, que les concentrations physiologiques possibles.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky*

Nachweise von Glycerin.*

Von

O. Frehden und Chen-Hua Huang.

(Eingegangen am 4. Juni 1937.)

1. Nachweis als Katalysenreaktion durch Zerlegung von Oxalsäure in Ameisensäure und Kohlensäure.

Beim Erhitzen von kristallisierter Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° tritt Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein; letztere vereinigt sich mit dem Glycerin zu einem Ester, dem Monoformin, gemäß:

$$C_3H_5(OH)_3 + HCOOH \longrightarrow C_3H_5\begin{matrix}(OH)_2\\=\\(OHCO)\end{matrix} + H_2O.$$

Durch das Kristallwasser der im Überschuß zugesetzten Oxalsäure wird das Monoformin unter Rückbildung von Ameisensäure und Glycerin wieder verseift, welch letzteres sich mit weiteren Mengen Oxalsäure neuerdings zu Monoformin umsetzt, das sich alsbald wieder zersetzt; diese Zerfallsfolge wurde früher zur technischen Gewinnung von Ameisensäure verwendet. Wir haben nun durch Nachweis der gleichzeitig sich bildenden Kohlensäure eine Katalysenreaktion auf Glycerin gegründet. Die freiwerdende Kohlensäure wird nach der Reaktion von *F. Feigl* und *P. Krumholz*[1] mittels einer Phenolphthalein-Sodalösung derart nachgewiesen, daß die freie Kohlensäure das Natriumcarbonat in Bicarbonat überführt und eine Entfärbung der roten Lösung bewirkt.

Ausführung: Bei (im mikrochemischen Sinne) größeren Mengen Glycerin kann die Reaktion folgendermaßen ausgeführt werden: In zwei (Blindprobe!) hohe Mikrotiegel wird je eine Spatelspitze wasserhaltige Oxalsäure gebracht und in einen der beiden ein oder mehrere Tropfen der auf Glycerin zu prüfenden Probelösung. Die beiden Tiegel werden mit je einem Uhrglas, unter dem sich ein Scheibchen mit Phenolphthalein-Sodalösung

---

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] *F. Feigl* und *P. Krumholz*: Mikrochem. **8**, 131 (1930).

getränkten Filtrierpapieres befindet, bedeckt und durch langsames und vorsichtiges Anheizen auf 100 bis 110° erhitzt. Das Erwärmen geschieht entweder mittels eines Heizblockes, wobei die Temperatur mittels Thermometer kontrolliert werden muß, oder aber durch ein Heizbad mit Toluol (Kp. 111°) oder wäßriger Calciumchloridlösung, (10 g $CaCl_2$ auf 40 ccm H_2O, Sdp. 104 bis 105°), das durch eine elektrische Heizplatte erwärmt wird. Durch die CO_2-Entwicklung der glycerinhaltigen Probe wird das rote Phenolphthalein-Soda-Papier alsbald entfärbt. Sehr kleine Mengen werden aber besser in einem für solche Zwecke von *F. Feigl*[1] gebauten Apparat geprüft, der nebenstehend skizziert ist. Auf diese Weise wurde auch die Erfassungsgrenze mit 5 γ Glycerin ermittelt.

Der Versuch, die Empfindlichkeit der Reaktion auf Glycerin dadurch zu steigern, daß man sie in dem für den CO_2-Nachweis geschaffenen Apparat mit Hilfe eines hängenden Tropfens des Phenolphthalein-Soda-Reagens ausführt, scheiterte, da sich diese Ausführungsart für den vorliegenden Zweck als zu empfindlich erwies. Selbst mit größter Vorsicht erhitzte wasserhaltige Oxalsäure spaltet bei zirka 100 bis 110° genügende Mengen Kohlensäure ab, um nach einiger Zeit den Phenolphthalein-Soda-Tropfen zu entfärben. Das weniger empfindliche Phenolphthalein-Soda-Papier gibt diese Blindreaktion nicht und erst bei einer Menge von 5 γ Glycerin wird die CO_2-Entwicklung genügend stark, um auch hier eine merkliche Entfärbung zu bewirken.

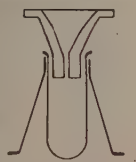


Abb. 1.

Der unter diesen Umständen positive Ausfall der Blindprobe dürfte aber einen kleinen Beitrag zum Mechanismus der Reaktion liefern. Die in Spuren gleichzeitig sich bildende Ameisensäure verbindet sich mit dem Glycerin sofort zu Monoformin, entzieht also dem Reaktionsgleichgewicht die Ameisensäure, so daß die weitere Bildung von Ameisensäure begünstigt wird. Durch eine spätere Folgereaktion erfolgt der Zerfall des Monoformins in Glycerin und Ameisensäure.

Erfassungsgrenze: 5 γ Glycerin.

Reagenzien: Phenolphthalein-Sodalösung. (0,4 g Phenolphthalein und 0,5 g Na_2CO_3 auf 100 ccm 25%igen Alkohol.)
Kristallwasserhaltige Oxalsäure.

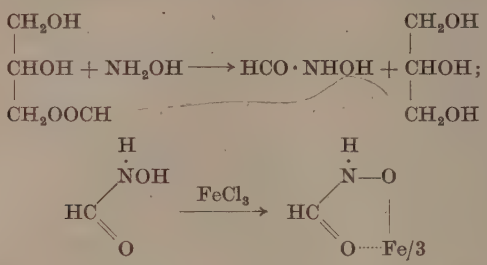
Selbstverständlich kann die entstehende Kohlensäure auch mittels Barytwassers im Tropfen oder durch Einleiten nachgewiesen werden.

2. Nachweis des Glycerins über das gebildete Monoformin mit Hilfe der Hydroxamsäurereaktion.

Das nach der oben angegebenen Reaktionsgleichung gebildete Monoformin kann auch mittels der Esterreaktion von *F. Feigl, V. Anger* und

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., Leipzig. 1935. S. 140.

O. Frehden[1] über das Eisensalz seiner Hydroxamsäure leicht nachgewiesen werden; es erfolgen nachstehende Umsetzungen:



Ausführung: Man bringt in einen Mikrotiegel hoher Form einen Tropfen der auf Glycerin zu prüfenden Substanz und verdampft bei 100° bis nur noch Glycerin übrig ist. Nun fügt man etwas kristallwasserhaltige Oxalsäure zu und erhitzt in einem Aluminiumblock bei 100 bis 105°, versetzt mit alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung und macht mit alkoholischem Alkali basisch (Prüfung mit Lackmuspapier), erhitzt bis Reaktion eintritt, säuert mit alkoholischer Salzsäure an und versetzt mit wäßriger Ferrichloridlösung. Bei Anwesenheit von Glycerin tritt intensive Violettfärbung auf.

Da die Reaktion weniger empfindlich ist als die vorher angeführte, dürfte sie vor allem dann am Platze sein, wenn es sich darum handelt, etwas größere Mengen Glycerin zu erkennen. Je nach den vorhandenen Mengen tritt mehr oder minder intensive Violettfärbung auf.

Erfassungsgrenze: 40 γ Glycerin.

Reagenzien: Kristallwasserhaltige Oxalsäure.
Gesättigte alkoholische Natronlauge.
10%ige alkoholische Salzsäure.
Gesättigte alkoholische Hydroxylaminchlorhydratlösung.
1%ige wäßrige Ferrichloridlösung.

Zusammenfassung.

Zwei neue Nachweise von Glycerin werden angegeben:

1. Bei der Reaktion von Glycerin mit kristallwasserhaltiger Oxalsäure entsteht u. a. Kohlensäure, die durch das Phenolphthalein-Soda-Reagens nachgewiesen wird. Positiver Befund läßt auf die Anwesenheit von Glycerin schließen. Erfassungsgrenze: 5 γ Glycerin.

2. Glycerin wird in Monoformin übergeführt, das als Eisensalz seiner Hydroxamsäure nachgewiesen wird. (Intensive Violettfärbung.) Erfassungsgrenze: 40 γ Glycerin.

[1] *F. Feigl, V. Anger* und *O. Frehden*: Mikrochem. **15**, 12 (1934).

Summary.

Two new tests for glycerol are given:

1. One of the reaction products which glycerol gives with oxalic acid containing crystal water, is carbon dioxide which is detected by means of the phenolphthalein-soda reagent. A positive result suggests the presence of glycerol. Limit of identification: 5 γ glycerol.

2. Glycerol is transformed into monoformine which is detected in the form of the iron salt of its hydroxamic acid. (Intensive violet colour.) Limit of identification: 40 γ glycerol.

Résumé.

Les auteurs décrivent deux nouvelles méthodes pour déceler la glycérine:

1° En faisant réagir la glycérine avec de l'acide oxalique, contenant de l'eau de crystallisation, il se forme entre autre de l'acide carbonique, qu'on dose à l'aide d'un réactif de phénolphthaléine et de soude. Une réaction positive prouve la présence de la glycérine. A l'aide de cette méthode on peut déceler 5 γ de glycérine.

2° La glycérine est transformée en monoformine, qu'on dose comme sel de fer de son acide hydroxamique; de cette manière on peut déceler jusqu' à 40 γ de glycérine.

Aus der I. medizinischen Klinik der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *H. Eppinger*.

Über einen Ultrazentrifugenkreisel von hoher Leistungsfähigkeit.*

Von

H. Kaunitz und **A. Marko.**

(Eingegangen am 8. Juni 1937.)

I.

Für Untersuchungen über manche chemische und biologische Probleme sind Zentrifugen von hoher Zentrifugalkraft notwendig. Da selbst die stärksten üblichen Zentrifugen eine Zentrifugalkraft entwickeln, die höchstens 10000 bis 12000 mal so groß ist wie das Erdfeld, wurde bereits von vielen Autoren an der Konstruktion von stärkeren Zentrifugen gearbeitet. Weltberühmt ist die Ultrazentrifuge von *The Svedberg*, die sich besonders zum Studium der Sedimentationsgeschwindigkeit von Kolloiden eignet.

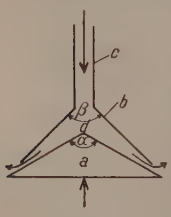


Abb. 1. Aerodynamisches Paradoxon, Prinzip des Ultrazentrifugenkreisels.

Unsere Zentrifuge, von der a priori festgestellt sei, daß sie mit der *Svedbergs* nichts zu tun hat und sich zur Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Kolloiden trotz der Erreichung der gleichen Zentrifugalkraft nicht eignet, beruht auf einem Prinzip, das von *Henriot* und *Huguenard*[1] und nach ihnen von *McBain*[2] verwendet wurde. Wir selbst haben unter Verwendung dieses gleich zu beschreibenden Prinzips das Instrument praktischen Bedürfnissen zugänglich gemacht und es durch eine Reihe von zusätzlichen Konstruktionen bereichert.[3]

Die von *Henriot* und *Huguenard* sowie von *McBain* zur Erzielung großer Tourenzahlen verwendete Methode beruht im wesentlichen auf folgenden Tatsachen. Infolge des „aerodynamischen Paradoxons" bleibt der Kegel *a* (Abb. 1) entgegen der Schwerkraft in dem nach unten geöff-

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] *Henriot* und *Huguenard*: C. r. acad. sci. **180**, 1389 (1925); J. physique Radium **8**, 433 (1927).

[2] *McBain*: Nature **135**, 831 (1935); — Kolloidztschr. **174**, Heft 1 (1936). — *McBain* und *O'Sullivan*: Journ. Amer. chem. Soc. (1935).

[3] Herrn Dr. *F. Eirich* aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut sei auch an dieser Stelle für seine Hilfe bestens gedankt.

neten Trichter b, wenn durch die Röhre c Luft unter genügendem Druck einströmt; das gilt aber nur unter der Bedingung, daß der Öffnungs-

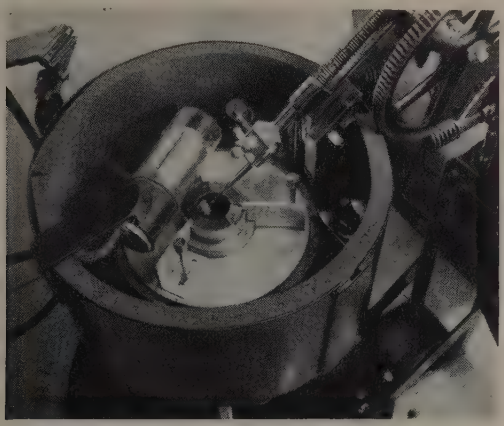


Abb. 2. Aufnahme der Zentrifuge mit eingesetztem Rotor. ($^1/_4$ der nat. Größe.)

winkel α des Kegels größer ist als der des Trichters β, weil sich in diesem Fall über dem Punkt d ein Unterdruck ausbildet, der zur Folge hat, daß der atmosphärische Luftdruck den Kegel a in den Trichter hineindrückt.

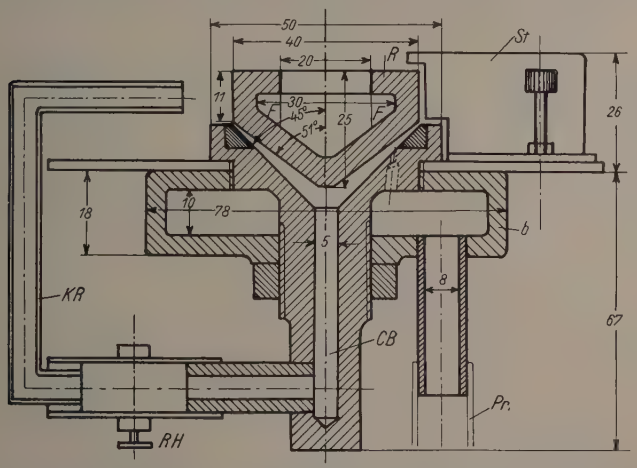


Abb. 3. Schema von Stator und Rotor.
R Rotor aus Chrommanganstahl; *F* Nutzbarer Flüssigkeitsraum (1,6 ccm); *b* Aluminiumverteilergehäuse; *CB* Luftzufuhr zum Antrieb des Rotors; *RH* Regulierhahn; *KR* Luftzufuhr zur Verminderung der Vertikalvibration; *St* Aluminiumstreifen zur Verminderung der Horizontalvibration; *Pr* Preßluftschlauch.

Wenn man nun die Mantelfläche des Kegels mit Rillen versieht (Abb. 4) und die Luft unter einem bestimmten Winkel durch Düsen zuleitet (siehe Abb. 3), so wird der Kegel im Trichter nicht nur festgehalten, sondern je nach dem Druck der einströmenden Luft in mehr oder weniger schnelle Rotation versetzt. Unter Verwendung dieses Prinzips gelang es *Huguenard*, Tourenzahlen bis 600000 in der Minute bei einem Rotordurchmesser von 11,7 mm zu erreichen. Die dabei erzielte Zentrifugalkraft ist ganz wesentlich größer als die der üblichen Zentrifugen, weshalb wir uns entschlossen, einen derartigen Zentrifugenkreisel für praktische Bedürfnisse zu bauen.

Abb. 4. Rotor (1,1 der nat. Größe). Man beachte die Nuten an der Kegelmantelfläche und die Schwärzung an der halben oberen Fläche.

II.

a) Gesamtbau des Apparates.

Die Abb. 2 und 3 zeigen den *Stator* der zum Antrieb des Rotors durch die Preßluft dient. Der Stator besteht aus Hartmessing mit einer Lauffläche aus Bronze. Er hat an seiner Innenfläche 12 Düsen von je 0,6 mm Durchmesser, welche unter einem Winkel von 65° gegen die Vertikale und von 35° gegen die Horizontale geneigt sind (s. die schematische Abb. 3). Die Düsen erhalten die Preßluft aus dem Duraluminiumgehäuse *b*, das durch einen Preßluftschlauch aus Gummi *Pr* mit dem Windkessel (siehe später) und dadurch mit dem Kompressor verbunden ist. Der Stator hat eine zentrale Bohrung (*CB*), die über einen Regulierhahn (*RH*) mit der Außenluft in Verbindung steht (Abb. 3). Dieser Hahn wird einmalig so eingestellt, daß möglichst geringe Vertikalvibrationen des Rotors eintreten. Um auch die Horizontalvibration des Rotors möglichst einzuschränken, befinden sich am Stator drei um 120° versetzte radial angeordnete Aluminiumblechstreifen (*St*), die zugleich die Aufgabe haben, das Ausspringen des Rotors beim Anlaufen und beim Abstellen zu verhindern. Die Streifen sind etwa 1 mm vom Rotor entfernt, sind durch Schrauben verstellbar und übrigens nach oben zu mit einem 2 mm breiten Vorstoß (Abb. 2, sowie Abb. 3) versehen.

Der *Rotor* (*R*) (Abb. 2, 3, 4) besteht aus Chrommanganstahl von einer Festigkeit von 180 kg pro Quadratmillimeter. Der äußere Durchmesser beträgt 40 mm, die Außenseite ist vernickelt und verchromt. Der Innenraum des Rotors faßt 4 ccm; seine genauere Konstruktion ist aus der Abb. 3 zu

entnehmen. Es ist festzuhalten, daß beim Zentrifugieren nur so viel Flüssigkeit im Rotor verbleibt wie der Raum *F* faßt, das sind immerhin etwa 1,6 ccm. Da es technisch leider ausgeschlossen ist, den Rotor auch innen zu verchromen, empfiehlt es sich, ihn bei Versuchen mit Bakelitlack zu bestreichen. Der Rotor hat an seiner Kegelmantelfläche 60 ganz gleiche Nuten eingefräst (Abb. 4).

Die zum Betrieb nötige *Preßluft* wird durch einen elektrisch betriebenen *Einzylinderkompressor* für 10 Atmosphären Maximaldruck und 300 *l* Leistung pro Minute erzeugt. Der zum Betriebe des Kompressors verwendete Motor ist ein *Gleichstrom-Nebenschlußmotor* für 440 Volt, 2,5 Kilowatt, 3000 Touren pro Minute (entsprechend etwa 3 PS). Es empfiehlt sich, das Aggregat nur ebenerdig auf einem festen *Betonfundament* zu montieren, da die Erschütterungen in einem Stockwerk zu groß wären.

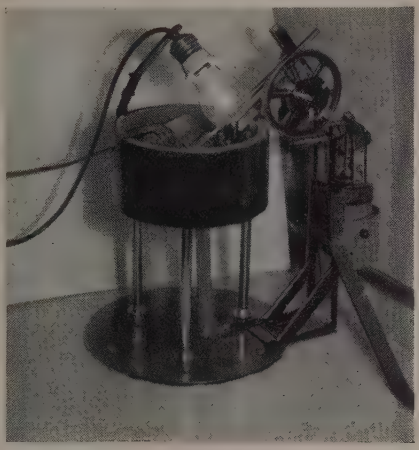


Abb. 5. Gesamtansicht der Zentrifuge mit Absaugvorrichtung (im Bilde rechts). $^1/_9$ der nat. Größe.

Der Kompressor speist einen *Windkessel* (Abb. 8) von 230 *l* Rauminhalt, von dem die Luft der Zentrifuge zugeführt wird (siehe oben). Zwischen Windkessel und Zentrifuge befindet sich ein *ferngesteuertes Regulierventil* (siehe Abb. 6 und 8).

b) Sicherheits- und Betriebseinrichtung.

Der mit 200000 Touren laufende Rotor entwickelt eine lebende Kraft, die etwa der eines Geschosses mit einer Geschwindigkeit von 300 m/sec und einer Masse von 95 g gleichkommt. Da immerhin die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen ist, daß der Rotor durch einen Materialfehler explodiert, was bei Anwesenheit von Bedienungspersonen zu schrecklichen Folgen führen könnte, müssen entsprechende Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden.

Die Zentrifuge selbst ist zunächst (Abb. 2 und 5) mit einem Stahlblech, das an seiner Innenlage einen weichen Gummimantel trägt umgeben. Der ganze Stator, einschließlich der Absaugevorrichtung und der Photozelle mit Beleuchtungslampe (s. weiter unten), ist in einem *absperrbaren Stahlblechgehäuse* von 2,5 mm Wandstärke untergebracht und ruht auf einer zweckmäßigen Konsole (Abb. 5 und 8).

Da die Zufuhr von Luft allmählich begonnen und beendet werden muß, verwenden wir ein durch einen Elektromotor angetriebenes *Regulierventil* (Abb. 6 und 8), das von der *Zentralschalttafel* bedient wird (siehe später Abb. 8). Das Ventil trägt ein Zahnrad, das durch eine Schnecke vom Motor nach beiden Richtungen gedreht werden kann. Die Öffnung erfolgt raschest in ungefähr 1 Minute, kann aber beliebig länger gestaltet werden, indem man den Motor immer nur kurzzeitig einschaltet (siehe später unter Schaltung). Das Abstellen muß noch langsamer erfolgen als das Anlassen (in zirka 5 Minuten), um Vibrationen des Rotors nach Tunlichkeit zu vermeiden.

Die *Tourenzählung* erfolgt photoelektrisch (Abb. 2, 8 und 11). Der halbe Umfang des Rotors ist geschwärzt (Abb. 4), um das Licht einer Glühlampe (Abb. 5) bei jeder Umdrehung zu unterbrechen. Dadurch entsteht in der Photozelle ein Wechselstrom, dessen Frequenz der Tourenzahl entspricht. Der von der Hochvakuumphotozelle gelieferte Wechselstrom wird mittels zweier Verstärkerröhren (Triode und Tetrode, siehe Schaltung V_1 und V_2, Abb. 11) verstärkt und über einen Kondensator (Abb. 11) dem Röhrenvoltmeter (Abb. 11 RV) zugeführt. Der Kondensator K verringert seinen Widerstand proportional der zunehmenden Frequenz $\left(RC = \frac{1}{C\,W}\right.$, wobei RC kapazitiver Widerstand in Ohm, C Kapazität in Farad, W die Frequenz $\times\ 2\,\pi$ ist$\left.\right)$. Das Röhrenvoltmeter wird also mit zunehmender Frequenz, d. h. schneller laufendem Rotor höhere Spannung erhalten und daher einen größeren Ausschlag zeigen. Die Skala des Röhrenvoltmeters wird empirisch mit Hilfe eines Interferenzoszillators geeicht. Dadurch kann man die Tourenzahl an der Skala jederzeit direkt ablesen. Die Beleuchtungslampe für die Photozelle (Abb. 5), die gleichzeitig das Innere des Apparates erhellt, ist rückklappbar, damit die Manipulationen am Rotor leicht vorgenommen werden können. Die Photozelle ist durch einen verdrehbaren und abnehmbaren Glaszylinder bedeckt (Abb. 2), der leicht gereinigt werden kann, um Beschmutzungen der Photozelle zu vermeiden. Auf diese Weise gelingt es, die Tourenzahl mit einer Genauigkeit von $\pm\ 10\%$ zu messen, wie wir durch Kontrollmessungen mit dem wesentlich genaueren Interferenzoszillator feststellten. Die erreichte Genauigkeit ist für die praktischen Anforderungen völlig ausreichend.

Abb. 6. Ferngesteuertes Regulierventil. ($^1/_7$ der nat. Größe).

Da das Material, mit dem wir unsere Versuche anstellen wollen, sehr häufig eine sehr große Diffusionskonstante hat, würde der Effekt des Zentrifugierens beim Abstellen des Apparates, das wie gesagt 5 Minuten in An-

spruch nimmt, zerstört werden. Daher war es notwendig, eine Vorrichtung zu ersinnen, die es gestattet, während der höchsten Tourenzahl die oberste Flüssigkeitsschicht abzusaugen. Hiezu dient die von uns konstruierte *Absaugevorrichtung*, die während des Zentrifugierens von der Zentralschalttafel aus bedient werden kann (Abb. 2, 5 und 7). Ein unter einem Winkel von 45° parallel verschiebbares Hartmessingröhrchen von 1 mm lichter Weite, das an seiner Spitze rechtwinkelig gebogen ist, trägt an seinem anderen Ende mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistöpsels (Abb. 7) ein Glasgefäß (*Gl*) von etwa 5 ccm Rauminhalt. Das Röhrchen wird durch einen kleinen Motor (*M*) über eine Zahnradübersetzung (*Z* und *S*) langsam in die Flüssigkeitsschicht eingesenkt. Da die Spitze des Röhrchens der Flüssigkeitsdrehrichtung entgegengesetzt gerichtet ist, wird die Flüssigkeit in das Röhrchen getrieben (Abb. 2). Senkt man das Röhrchen sehr rasch in die Flüssigkeit ein, so tritt starke Wirbelbildung auf, da die Flüssigkeit nicht genügend rasch durch das dünne Röhrchen fließen kann. Wir haben daher den Motor so eingestellt, daß das Absaugen in etwa 2 Minuten beendet ist. Um verschieden tiefe Schichten der Flüssigkeit absaugen zu können, ist die Vorrichtung in der Weise konstruiert, daß das Verschieben des Röhrchens durch folgende Einrichtung in drei um je 1 mm voneinander entfernte Flüssigkeitsschichten ermöglicht werden kann. Das Zahnrad (*Z*) (Abb. 7) wird durch den Motor über eine Schnecke (*S*) angetrieben; auf der selben Achse wie *Z* sitzt ein zweites Zahnrad (*R*), das nur drei um je 1 mm verschieden lange Zähne hat. Das Zahnrad *R* schiebt direkt den Stift *c*, an dem das Röhrchen befestigt ist. Da das Zahnrad *R* drei um 1 mm differierende Zacken hat, kann das Röhrchen drei verschiedene Tiefen erreichen. (Bedienung und Schaltung siehe später.)

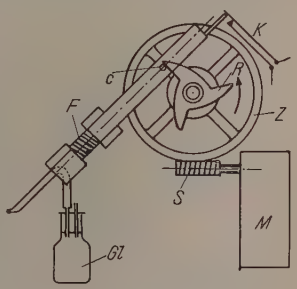


Abb. 7. Schema der Absaugevorrichtung. *M* Antriebsmotor; *S* Schnecke; *Z* Großes Zahnrad; *R* Kleines Zahnrad mit drei verschieden langen Zähnen; *c* Stahlstift; *F* Feder zur automatischen Rückführung der Pipette nach dem Absaugen; *Gl* Glasgefäß; *K* Rückmeldekontakt.

Der Windkessel ist durch zwei *Sicherheitsventile* geschützt und mit einem *Manometer* zur Kontrolle des Druckes versehen. Das eine Sicherheitsventil ist ein normales Federventil, das sich bei 10 Atmosphären Druck im Windkessel öffnet. Das zweite dient dazu, den Betriebsdruck im Kessel auf einem konstanten Wert zu halten. Man braucht nämlich zum Betrieb der Apparatur einen konstanten Druck von 7 Atmosphären; dieses zweite Sicherheitsventil ist mit dem Windkessel verbunden und so konstruiert, daß es bei dem nach Belieben eingestellten Druck das Saugventil des Kompressors öffnet und so diesen leer laufen läßt. Sinkt der Druck unter den

eingestellten Wert, so wird das Saugventil des Kompressors wieder geschlossen und Luft nachgepumpt. Da das Zentrifugieren mitunter stundenlang erfolgen muß, ist diese Regel- und Sicherheitseinrichtung notwendig und hat sich uns deshalb sehr bewährt, weil der Apparat dadurch ohne persönliche Kontrolle laufen kann.

c) Elektrische Schaltung.

Die in der Abb. 8 schematisch wiedergegebene *Zentralschalttafel* ist an ein Gleichstromnetz von 2×220 Volt angeschlossen. Der Motor, der zum

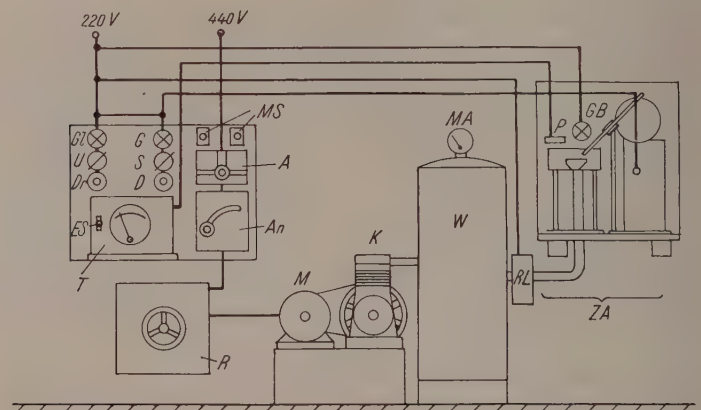


Abb. 8. Schaltungsschema der gesamten Anlage.
Gl Glühlampe; *U* Umschalter; *Dr* Druckknopf; *G* Glimmlampe; *S* Schalter; *D* Druckknopf; *MS* Motorsicherung; *A* Hauptschalter; *An* Motoranlasser; *T* Tourenzähler; *R* Regulierwiderstand; *M* Motor; *K* Kompressor; *W* Windkessel; *MA* Manometer; *RL* Regulierventil; *P* Photozelle; *GB* Beleuchtungsglühlampe; *ZA* Zentrifuge mit Absaugevorrichtung.

Betriebe des Kompressors dient, liegt an 440 Volt und nimmt zirka 2,5 Kilowatt auf. Auf der Schalttafel rechts oben befinden sich zwei Motorsicherungen (*MS*) für je 5 Amp., unterhalb dieser ist der zweipolige Ausschalter (*A*) für den Motor. Wieder darunter befindet sich der Anlasser (*An*) für den Motor. Unterhalb der ganzen Schalttafel ist ein Regulierwiderstand (*R*) angebracht, der in den Ankerstromkreis des Motors eingeschaltet ist und die Regulierung der Tourenzahl des Motors und damit des Zentrifugenkreisels ermöglicht.

Neben dem Anlasser des Motors befindet sich die *Schalteinrichtung für die Absaugevorrichtung* (Abb. 8). Diese besteht aus der Glimmlampe (*G*), die aufleuchtet, wenn der Absaugevorgang beendet ist, aus dem Schalter (*S*), der die ganze Absaugevorrichtung aus- und einschaltet und aus dem Druckknopf (*D*), der die Absaugevorrichtung in Betrieb setzt.

Die Schalteinrichtung für das Regulierventil (Abb. 8 und 9) besteht ebenfalls aus drei Teilen: Aus der Vorschaltglühlampe (*Gl*), die den Strom begrenzt, falls der Motor still steht; aus dem Umschalter *U* für das Regulierventil, der das Öffnen und Schließen ermöglicht; aus dem Druckknopf (*Dr*), durch den der Motor des Regulierventils eingeschaltet wird. Durch die Schaltung mit einem Druckknopf ist es möglich, sowohl das Regulierventil als auch die Absaugevorrichtung beliebig langsam zu betätigen, da man durch längere oder kürzere Zeit dauerndes Drücken auf den Knopf das Anlaufen und Abstellen nach Bedarf regeln kann.

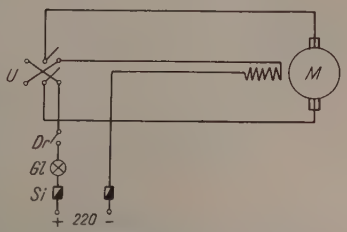


Abb. 9. Schaltskizze des ferngesteuerten Regulierventils. *M* Motor; *U* Umschalter; *Dr* Druckknopf; *Gl* Vorschaltglühlampe; *Si* Sicherung.

Der *Tourenzähler* (*T*) ist mit dem Verstärker zusammengebaut und ist unterhalb der Schalttafel auf einer Konsole montiert (Abb. 8). An dem Verstärkergehäuse befindet sich der Einschalter (*ES*) für den Tourenzähler, der zugleich die Beleuchtungslampe für die Photozelle in Betrieb setzt. Der Tourenzähler selbst wird durch einen Akkumulator von 4 Volt und eine Anodenbatterie von 90 Volt gespeist.

Die *elektrische Schaltung* im engeren Sinne des Wortes ist aus den Schaltskizzen in den Abb. 9, 10 und 11 ersichtlich. In Abb. 9 ist zunächst die Schaltskizze des Motors für das Regulierventil zur Regelung der Luftzufuhr zur Zentrifuge wiedergegeben. Die Abb. 9 zeigt das Schaltschema eines normalen Hauptschlußmotors, der durch den Umschalter *U* (vgl. Abb. 8) in der Drehrichtung umschaltbar ist. Die Sicherungen *Si* sind mit den in Abb. 8 erwähnten Motorsicherungen (*MS*) identisch. Die Vorschaltlampe (*Gl*) und der Druckknopf (*Dr*), deren Unterbringung ebenfalls in Abb. 8 gezeigt wurden, sind in den Stromkreis eingeschaltet.

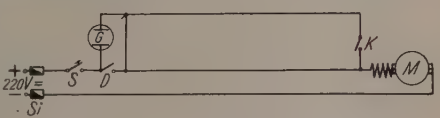


Abb. 10. Schaltskizze der Absaugevorrichtung. *M* Motor; *K* Kontakt, der beim Zurückspringen der Pipette geöffnet wird; *D* Druckknopf; *S* Schalter; *Si* Sicherung.

Das Schema in Abb. 10 zeigt die Schaltung für die automatische Absaugevorrichtung. Wenn der Schalter *S* (vgl. Abb. 8) und der Druckknopf *D* (vgl. Abb. 8) geschlossen sind, fließt Strom über *S* und *D* zum Motor *M*. Wenn der Absaugevorgang beendet ist, wird der Kontakt *K* durch die zurückspringende Pipette geöffnet und dadurch der Strom nicht mehr über *K*, sondern über die Glimmlampe *G* (vgl. Abb. 8) geleitet; dadurch leuchtet diese auf und zeigt die Beendigung des Absaugevorganges an.

Die Abb. 11 zeigt die Schaltung des photoelektrischen Tourenzählers. Von der Anodenbatterie AB fließt Strom über den Widerstand R_1 (5 Megohm) und über die Photozelle Z (vgl. Abb. 2). Fällt auf die Photozelle intermittierendes Licht (vgl. früher unter Tourenzählung), so tritt an dem Widerstand R_1 ein Wechselspannungsabfall auf, der über den Kondensator C_1 an das Gitter der Triode V_1 geleitet wird. V_1 und die Tetrode V_2 verstärken diese geringe Wechselspannung so weit, daß sie durch das Röhrenvoltmeter RV (vgl. unter Tourenzählung) gemessen werden kann. Der Kondensator K ist (wie ebenfalls bereits unter Tourenzählung beschrieben wurde) ein frequenzabhängiger Widerstand, wodurch die Spannung am Röhrenvoltmeter mit zunehmender Frequenz steigt.

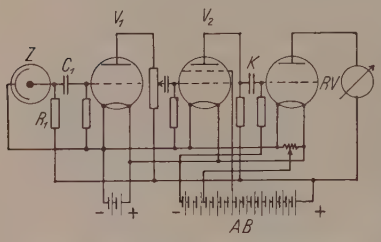


Abb. 11. Schaltschema des photoelektrischen Tourenzählers.
Z Kaliumphotozelle; R_1 Widerstand 5 MΩ; C_1, K Kondensatoren; V_1 Triode Philips B 424; V_2 Tetrode Philips A 442; RV Röhrenvoltmeter; AB Anodenbatterie 90 Volt.

Schließlich seien einige Angaben über die Leistungsfähigkeit des Apparates gemacht. Sein Preis stellte sich auf etwa 3000 Schilling; es ist uns möglich gewesen, mit diesen relativ geringen Mitteln auszukommen, weil wir den größten Teil der nötigen Arbeiten selbst ausführten. Die höchste Geschwindigkeit, die wir erreichen können, ist 200000 Touren pro Minute. Der Umstand, daß *Henriot* und *Huguenard* eine viel höhere Tourenzahl erreichten, darf nicht irreführen, da sie bei diesen Experimenten mit einem viel geringeren Rotordurchmesser arbeiteten. Die erreichbare Tourenzahl hängt nämlich nur von der Materialfestigkeit ab; gelänge es, ein festeres Material zu erhalten, so wäre die Tourenzahl noch wesentlich zu erhöhen, theoretisch bis zur Erreichung der höchsten Ausströmungsgeschwindigkeit der Luft aus den Düsen, die bei etwa 25 Atmosphären liegt, während wir wegen der begrenzten Materialfestigkeit bloß mit 7 Atmosphären arbeiten konnten.

Tabelle. Betriebsdaten des Ultrazentrifugenkreisels. (Radius der Flüssigkeitsmittelschicht 13 mm.)

Tourenzahl pro Minute	Stärke der Zentrifugalkraft im Vergleiche zum Erdfeld	Betriebsdruck in Atmosphären
20000	4650	3
50000	29000	4
100000	116000	4,5
150000	262000	5
200000	465000	7

In der Tabelle haben wir die Stärke der Zentrifugalkraft im Vergleich zum Erdfeld zusammengestellt. Die Berechnung ergibt sich aus der

Formel für die Zentrifugalkraft: $Z = \frac{4 r \pi^2 n^2}{g\, 10^2}$, wobei Z angibt, um wievielmal die Zentrifugalkraft stärker ist als das Erdfeld; r bedeutet den Radius der Flüssigkeitsmittelschicht (in unserem Falle 1,3 cm), n die Tourenzahl pro Sekunde, g die Erdbeschleunigung in m/sec.

Man sieht, daß man bei der stärksten erlaubten Beanspruchung eine Zentrifugalkraft erreicht, die 465000 mal größer ist als die Kraft des Erdfeldes und etwa 50 mal so groß ist wie die der besten üblichen Zentrifugen (natürlich abgesehen von *Svedbergs* Ultrazentrifuge).

Über den Wirkungsgrad des Apparates und über die Aufgaben, deren Lösung wir uns mit ihm gestellt haben, muß an anderer Stelle berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird über einen Ultrazentrifugenkreisel berichtet, der imstande ist, bei einem Durchmesser von 40 mm bis zu 200000 Touren pro Minute zu machen, wodurch die Zentrifugalkraft für die mittlere Flüssigkeitsschicht das 465000fache des Erdfeldes erreicht.

2. Die zentrifugierbare Flüssigkeitsmenge beträgt 1,6 ccm.

3. Das Prinzip des Apparates beruht auf dem „aerodynamischen Paradoxon". Das Instrument wird durch Preßluft betrieben.

4. Die Apparatur ist mit einer Reihe von Hilfseinrichtungen versehen, von denen die photoelektrische Tourenzählung, die automatische Regulierbarkeit der Preßluftzuleitung und die Absaugevorrichtung besonders hervorgehoben seien. Die Absaugevorrichtung ermöglicht es, selbst während der höchsten Tourenzahlen Flüssigkeit in der gewünschten Schichthöhe abzusaugen.

5. Die gesamte Anlage mit allen erwähnten Hilfsvorrichtungen wird durch elektrische Fernsteuerung von einer Zentralschalttafel aus betätigt und bietet dadurch, sowie durch die Unterbringung des Kreisels in einem Stahlgehäuse weitgehende Unfallssicherheit.

6. Der Preis der gesamten Anlage stellte sich auf etwa 3000 Schilling.

Summary.

1. An ultracentrifuge gyre is described. It is able to make as many as 200000 turns a minute when its diameter is 40 mm. Thus, the centrifugal force in the middle layer of liquid attains a value which is 465000 times higher than that of the terrestrial field.

2. As much as 1,6 ccm. of liquid may be centrifuged.

3. The apparatus, being based on the principle of the "aërodynamic paradoxon", is driven by air.

4. The apparatus is provided with several auxiliary devices of which the following shall be pointed out: The photoelectric turn-counter, the automatic regulation of the compressed air influx, and the drawing-off device. This latter device makes it possible to withdraw liquid from whatever level required, even at the highest turning speed.

5. The whole set-up with all auxiliary devices mentioned is operated from a central switch board by means of electric remote control. Thus, considerable safety in cases of accident is ensured since, moreover, the gyre is enclosed in a steel case.

6. The whole set-up costs about 3000 Austrian shillings.

Résumé.

1° Les auteurs donnent une description de la toupie de l'ultracentrifuge, qui a un diamètre de 40 mm. et peut faire 200000 tours par minute. La force centrifugale de la couche du liquide, située au milieu est à peu près 465000 fois plus grande que la gravitation.

2° Le principe de l'appareil se fonde sur le „paradoxe aérodynamique". L'appareil est mis en mouvement à l'aide d'air comprimé.

3° Il est possible de centrifuger 1,6 ccm. de liquide.

4° L'appareil est muni de plusieurs mécanismes auxiliaires, par exemple un compteur de tours photoéléctrique, un régulateur automatique pour l'adduction de l'air comprimé et une installation, permettant d'enlever par aspiration chaque quantité de liquide, même en pleine vitesse.

5° L'appareil, y compris les mécanismes auxiliaires mentionnés est dirigé par une régulation éléctrique, provenant d'un tableau de distribution central. La sécurité, déjà garantie par ce fait, est encore augmentée par la boite d'acier qui renferme la toupie.

6° L'appareil coûtera à peu près 3000 shillings autrichiens.

Division of Forestry.[1] University of Minnesota.

The Detection, Identification and Gravimetric Determination of Pentosans and Pentoses.[2]

By

A. J. Bailey.

(Eingegangen am 17. Juni 1937.)

In the study of many types of biological material, it has become increasingly important to detect and estimate accurately, rather small quantities of the five carbon atom sugars and their derivatives, particularly the anhydrides and anhydro-complexes with other sugars or sugar derivatives. The need of such methods is necessitated frequently by the mechanical isolation of a cell wall lamella, or portion of tissue or organ which, by the nature of its occurrence, can only be obtained in extremely minute quantities. The biological investigator is then confronted with the problem of an extremely long and tedious isolation or the development of a method of estimation which is capable of accurately estimating minute quantities of the sugars. The elements of simplicity and avoidance of hazard to the sample can hardly be over-emphasized as the value of material isolated in this way usually is enormous. In view of the development of such a generally useful method, heretofore mentioned only briefly,[3] and in answer to numerous requests for a complete description, it has appeared advisable to present it in complete form with a later modification and further data on its accuracy, supplemented by a discussion of the basic chemistry, the qualitative tests which not infrequently afford invaluable aids, and the optical and other methods which offer means of positive identification of individual sugars in mixtures. As only two micro-methods, both colorimetric, appear to have been reported, the availability of an accurate and convenient gravimetric micro-method should aid other investigators.

[1] In cooperation with the Division of Agricultural Biochemistry.

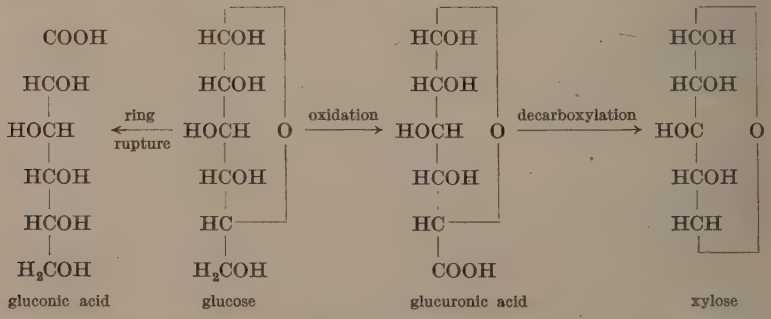
[2] Released as Scientific Journal Series Paper No. 1513 by the Agricultural Experiment Station, University of Minnesota. Part of the experimental work on which this report is based was done when the author was associated with the College of Forestry, University of Washington.

[3] *A. J. Bailey*: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. 8, 389 (1936).

Occurrence of Pentoses.

Theoretically, any reaction of macro-chemistry may be carried out micro-chemically. With this in mind, it is entirely obvious that qualitative and quantitative micro-chemistry has an enormous reserve in the total existing knowledge of macro-chemistry, limited only by the capacity of the micro-chemist to find, assimilate, modify, and adapt extant knowledge and methods to his needs and problems. Several general methods are available for the detection of pentoses: the generally indicative or confirmatory color reactions, the more or less positive optical tests, and the formation of derivatives by reaction. The usual physical properties, melting point and crystalline form, and solubility offer valuable confirmatory evidence.

In view of the fact that a pentose is virtually always found in nature in association with other pentoses and hexoses and anhydrides of both, it is of paramount importance to have positive means of qualitatively detecting them. The difficulty of detecting individual sugars is accentuated by similarity in constitution, so ably pointed out by *Norman*, *Young* and *Rowland*, and *Buston*. It is easily obvious from a consideration of stereochemistry and reactions, and emphatically apparent from contradictory evidence, that no simple relation exists. *Norman*[1] illustrated the relation of free glucose to uronic acids and a pentose in the following manner:



Buston[2] also believed these changes occurred in the plant cell wall and suggested the following mechanism:

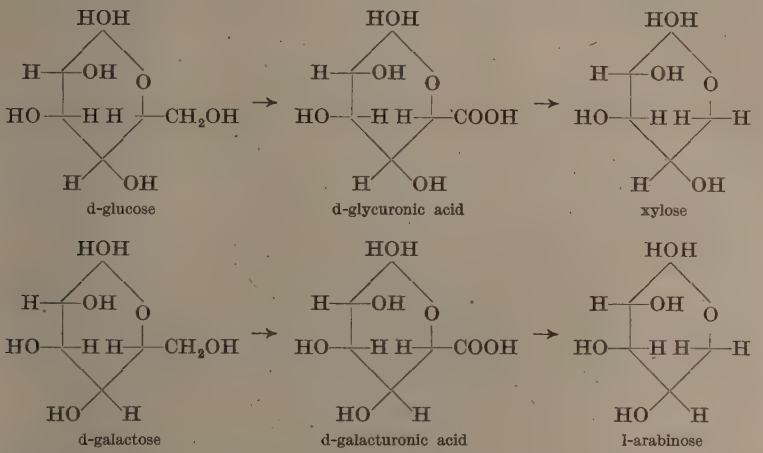
hexose $\xrightarrow[\text{alc. group}]{\text{oxydation of}}$ uronic acid $\xrightarrow{\text{dehydration}}$ uronic anhy. $\xrightarrow{\text{decarboxylation}}$ pentosan

galactan ⟶ galacturonic acid ⟶ araban

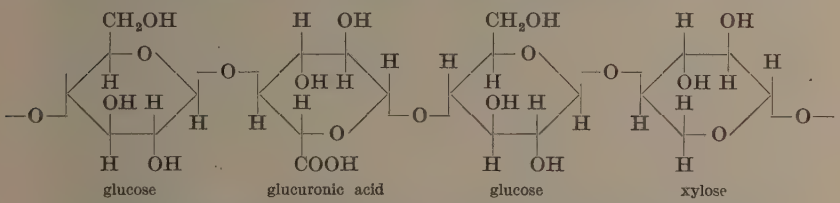
glucosan ⟶ glucuronic acid ⟶ xylan

[1] *A. G. Norman*: Science Progress **28**, 229 (1933).
[2] *H. W. Buston*: Biochemical Journ. **29**, 196 (1935).

Pringsheim[1] showed these relations in the following manner:



A well conceived structure of the cellulose molecule hypothesized by *Young* and *Rowland*[2] brings the above reactions and stereochemistry to a common meeting ground. They suggested that the cellulose molecule was modified to include diverse units in the chain:



This concept of metamorphosis and chain configuration while somewhat new and although difficult of positive proof, is abundantly suggested from such widely different considerations as the isolation of ω (omega) hydroxymethylfurfural and methylfurfural from cellulose and the resistance of some pentosans to hydrolysis. Further, it offers an explanation of free and combined pentoses and hexoses, of galacto-arabans, etc., of the invariable retention of pentosans and uronic acids in purified cellulose even though some direct tests give negative results, and of many other apparent impossibilities. The analytical work on these seeming discrepancies has been so thoroughly checked by able investigators as

[1] *H. Pringsheim*: The Chemistry of the Monosaccharides and of Polysaccharides, New York, 1932, p. 166.

[2] *G. H. Young* and *B. W. Rowland*: Paper Trade Journ. **97**, 15, 44 (1933).

to leave little doubt as to their validity, and serves to emphasize the importance of detecting and estimating one sugar in a mixture.

Detection of Pentoses.

As a generalization, it may be said the most convenient and practicable methods of detecting pentoses (and hexoses) micro-chemically are by means of color reactions, by crystal habit, and by optical properties. Aniline salts, resorcin, orcinol, phloroglucinol, picric acid, α (alpha) napthol, and β (beta) naphthylamine are a few of many compounds which will be found useful and indicative in character. Colorimetric tests to differentiate between the various sugars, including the pentoses and hexoses, with many quantitative tests for most sugars, are presented exhaustively with a wealth of detail by *Wasitzky*[1] and *Dische*[2] in what is easily the most comprehensive and useful data of its kind to date for the micro-chemist. *Gierisch*,[3] *Teffman*,[4] *Lefèvre* and *Tollens*,[5] and *van Ekenstein* and *Blanksma*[6] also give important color reactions.

Crystal habit of sugars and their derivatives, especially the useful hydrazones and osazones, are sufficiently characteristic and consistent to be invaluable aids in identification. *Wagenaar*[7] and *Webster*[8] have illustrated the crystal habits of many. Obviously, comparison with known compounds is always valuable. Determination of crystal system, melting point, and indices of refraction generally offer final and indisputable proof of identity. An authoritative and comprehensive "critical table" for the physical constants of nearly every known sugar and its derivatives has been compiled by *Vogel* and *Georg*.[9] An interesting and valuable key to the identification of common sugars by means of the refractive indices of the phenyl osazones was devised by *Morris*,[10] who also recorded the crystal systems, refractive indices, optic sign and angle, elongation, orientation, and crystal habit of common sugars.

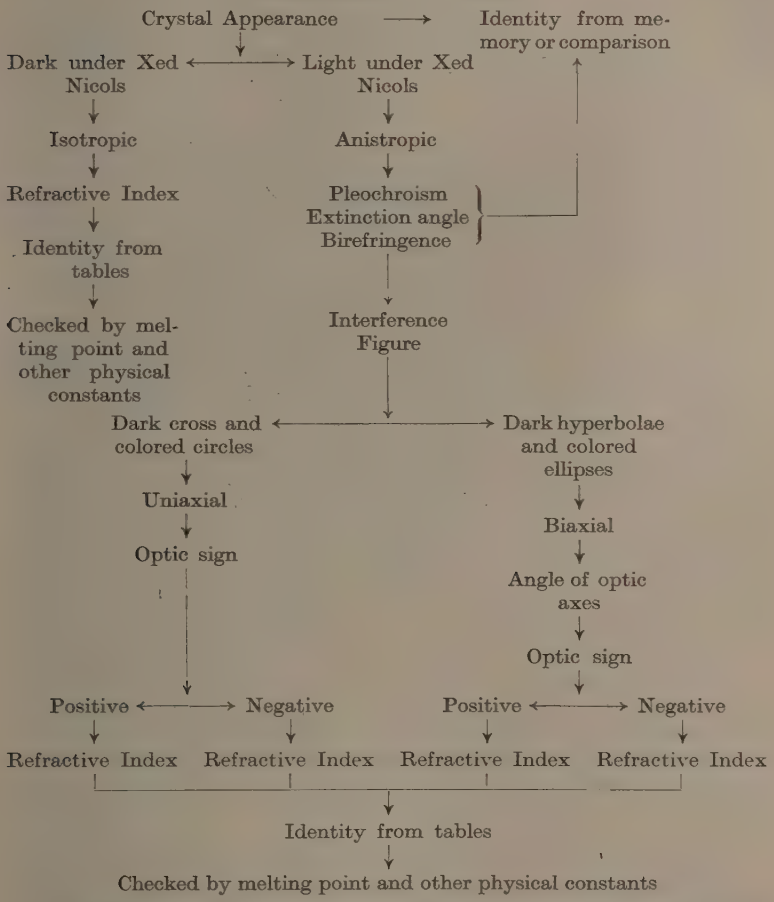
When crystal habit is lacking or non-distinctive, identification by purely optical means can be easily made. When only several sugars are

---

[1] *A. Wasitzky*: Mikrochem. **16**, 87 (1934).
[2] *Z. Dische*: Mikrochem. **10**, 128 (1931).
[3] *W. Gierisch*: Cellulosechem. **6**, 61—74, 81—93 (1925).
[4] *H. Teffman* and *W. A. Davis*: Allen's Comm. Org. Anal., Vol. I, Philadelphia, 1909.
[5] *K. U. Lefèvre* and *B. Tollens*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4513 (1907).
[6] *W. A. van Ekenstein* and *J. J. Blanksma*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2355 (1910).
[7] *M. Wagenaar*: Pharm. Weekblad **71**, 229 (1934).
[8] *R. W. Webster*: Diagnostic Methods, Philadelphia, 1913, p. 275ff.
[9] *H. Vogel* and *A. Georg*: Tabellen der Zucker und ihrer Derivate, Berlin, 1931.
[10] *V. H. Morris*: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2843 (1932).

suspected, the problem is simplified, and often melting point, indices of refraction, and crystal system suffice. With unknown mixtures, the following outline is suggested as a procedure to be used in identification:

Examination of Crystals.



Considerable variation exists in the suitability of different reactions for the micro-estimation of sugars. Reduction of *Fehling*'s solution and fermentation are probably less convenient and informative than those reactions which give crystalline derivatives or precipitates of uniform composition. Phenylhydrazines and osazones are extremely useful for qualitative work since they are easily formed and are susceptible not

only to the determination of the usual physical constants but also to optical properties. Many precipitation reactions are known, but care must be exercised in insuring a uniform composition of the precipitate. Many indirect methods of analysis may be employed to advantage, a typical one being the oxidation of aldehyde to carboxyl by H_2O_2 in alkaline solution with the formation of the alkaline salt, after which the excess alkali is back titrated. Of distinct utility is the separation of hexoses and pentoses by barbituric or thiobarbituric acid. Hydroxymethylfurfural and furfural condense with phloroglucinol while only furfural condenses with barbituric and thiobarbituric acid. To summarize: the detection of pentoses is best effected by color reactions, substantiated by optical analysis and determination of physical constants if crystalline, and by the physical and optical examination of the usually crystalline phenyl- and diphenyl-hydrazones, which usually lead to positive identification.

Estimation of Pentoses.

The quantitative estimation of pentoses practically is limited to conversion to furfural, which is then condensed with various reagents, determined by oxidation, by colorimetric methods, or by other means. *Andrews* and *Milroy*[1] reported a micro-determination of pentoses by converting to furfural with acetic acid and colorimetrically determining the furfural by comparison with known standards of furfural-aniline acetate solution. *Suminokura* and *Nakahara*[2] also reported a colorimetric micro-determination of furfural. Potentially useful macro-methods include the titration of the bisulfite reaction product,[3] the excellent bromate titration of furfural of *Pervier* and *Gortner*[4] cf.[5] and condensation with phloroglucinol, barbituric acid or thiobarbituric acid.

While the usual gravimetric method of determining pentoses consists of a carefully reproduced distillation and condensation of furfural by phloroglucinol, its accuracy appears to be seriously in doubt. *Gierisch*[6] pointed out that not only was the standard distillation not quantitative but also that the increase in acid concentration in the latter stages of the distillation destroyed furfural. As precipitation by phloroglucinol was not quantitative[6] a correction factor was necessary while *Peter, et al.*,[7]

[1] *S. Andrews* and *J. A. Milroy*: Biochemical Journ. **27**, 1421 (1933).
[2] *K. Suminokura* and *Z. Nakahara*: Trans. Tottori Agric. Sci. **1**, 158 (1928).
[3] *A. Jolles*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 96 (1906).
[4] *N. C. Pervier* and *R. A. Gortner*: Ind. engin. Chem. **15**, 1167 and 1255 (1923).
[5] *S. Schmidt-Nielsen* and *L. Hammer*: Kong. Norske Vidensk. Selskabs Forh. **5**, 84, (1932).
[6] *W. Gierisch*: Cellulosechem. **6**, 61—74, 81—93 (1925).
[7] *B. Peter, H. Thaler* and *K. Täufel*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **66**, 143 (1933).

and *van Ekenstein* and *Blanksma*[1] found hydroxymethylfurfural, the hexose derivative, was precipitated in small yield. Forty years ago *Votoček*[2] learned that the composition of the phloroglucide varied with the temperature at which it was precipitated.

However, proper selection of method and reagent provides the means of accurate micro-determination. By modifying the extremely accurate steam distillation of *Jolles*,[3] *Pervier* and *Gortner*[4] obtained quantitative yields from pure pentose materials. The higher order of accuracy appears to be due to the removal of the furfural by the steam and to the maintenance of constant acid concentration. Although many precipitants other than furfural have been employed, only two seem to have the necessary qualifications. Of distinct interest is the specific reaction of barbituric acid and furfural, thus providing a means of removing interference from hexoses. Several investigators have utilized this specificity in precipitating furfural in the presence of hydroxymethylfurfural.[5, 6, 7] Even superior is thiobarbituric acid which *Dox* and *Plaisance*[8] found to give quantitative or slightly better yields. Not only was the reagent sensitive to exceedingly small quantities of furfural, but also, only a slight excess of the precipitant was necessary, thus avoiding the danger of inclusion. The precipitate, furfuralmalonylthiourea, was a compound of definite and uniform composition. Other investigators[1, 7] confirmed the quantitative precipitation of both furfural and methylfurfural, and although hydroxymethylfurfural also reacted, the product was soluble, coloring the solution, but not interfering with the pentose determination. The superiority of thiobarbituric acid over phloroglucinol has been substantiated by the researches of other workers.[6, 9] It appeared, therefore, that steam distillation and thiobarbituric acid as a precipitant offered promise of greater accuracy than any other means.

The method was first tested on samples and equipment of a macro-order. High precision was obtained on 0,1—3,0 g. samples of 100 mesh, oven-dry wood. By a modification of *Pervier*'s and *Gortner*'s steam distillation,[4] an increase in precision and a decrease in time were effected:

[1] *W. A. van Ekenstein* and *J. J. Blanksma*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2355 (1910).

[2] *E. Votoček*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1195 (1897).

[3] *A. Jolles*: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II, **114**, 1191 (1905).

[4] *N. C. Pervier* and *R. A. Gortner*: Ind. engin. Chem. **15**, 1167 and 1255 (1923).

[5] *W. Gierisch*: Cellulosechem. **6**, 61—74, 81—93 (1925).

[6] *B. Peter*, *H. Thaler* and *K. Täufel*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **66**, 143 (1933).

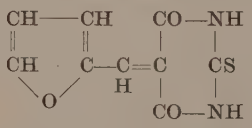
[7] *E. Unger* and *R. Jäger*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1222 (1903).

[8] *A. W. Dox* and *G. P. Plaisance*: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2156 (1916).

[9] *S. Schmidt-Nielsen* and *L. Hammer*: Kong. Norske Vidensk. Selskabs Forh. **5**, 84 (1932).

a flask of 125 ml. capacity was substituted for the 750 ml. distilling flask, and 50 ml. of 12% HCl was added instead of 200 ml. Presumably, the higher precision was occasioned by better contact of steam and furfural. The distillation was conducted by passing in a moderate stream of steam at a constant rate during the entire distillation and maintaining the temperature, as measured by a thermometer in the vapor in the neck of the flask, between 103° and 105° C. by boosting the distilling flask with a burner. Distillation was continued until precipitation and turbidity were absent from a small sample allowed to stand for 5 minutes in 12% HCl. Aniline acetate paper (and hydrochloride) while entirely satisfactory on pure pentose material, failed as an indicator to determine the end of the distillation of wood, since soluble but colored reaction products arose from the thiobarbituric acid and the hydroxymethylfurfural, of cellulose origin, as *Unger* and *Jäger* found with both papers and solutions of aniline salts.[1] In solution, however, color and turbidity could be easily differentiated, providing a simple and accurate means of determining the end of the distillation. Using pure pentose materials, *Pervier* and *Gortner* found their method of distillation to give theoretical yields.

Thiobarbituric acid was prepared by the method of *Gabriel* and *Coleman*[2] and compared with that obtained from the Eastman Kodak Company. Both were entirely satisfactory. After distillation, the furfural was precipitated from the distillate by the addition of a slight excess of thiobarbituric acid in 12% HCl at room temperature. After standing overnight the lemon-yellow solid which formed was filtered on a tared crucible, dried at 105° and weighed as furfuralmalonylthiourea:



which *Dox* and *Plaisance* found to be uniform in composition. The complete macro-analysis, then, consisted in weighing the sample in a boat, placing in a 125 ml. flask, adding 50 ml. of 12% HCl, and distilling with steam, maintaining the temperature of the distilling vapors between 103 and 105° by heating the distilling flask. The distillate was treated with a slight excess of a nearly saturated solution of thiobarbituric acid in 12% HCl, allowed to stand overnight, and filtered and dried. Calculations were based upon relations shown below. Results obtained by this procedure are shown in Table I.

---

[1] *E. Unger* and *R. Jäger*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1222, (1903).
[2] *S. Gabriel* and *J. Coleman*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3657 (1904).

Micro-Determination of Pentosans.

Precise results were obtained by the use of the following micro-procedure:

A flask of 6—8 ml. capacity was blown from tubing of 9 mm. inside diameter, and a long side tube sealed on the neck of the flask. Over this side tube a larger tube, equipped in a sleeve-wise manner to form the outer condenser shell. The outer shell was made watertight by fastening the ends with rubber tubing, using the side tube of the flask as the inner condenser shell and eliminating all joints from the system. The flask for steam generation was similar; the side tube connecting to an inlet in the

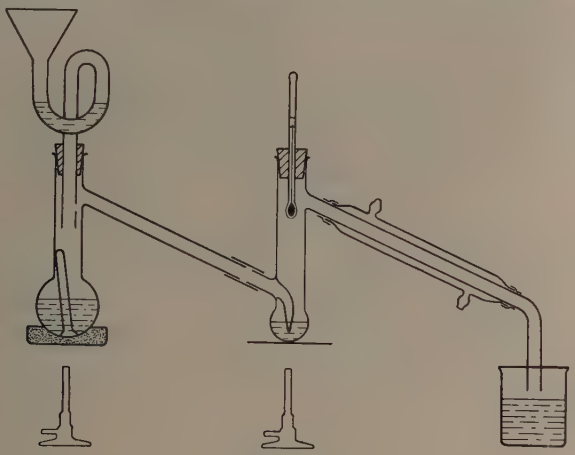


Figure I.

neck of the distilling flask. The temperature of the distilling vapors was measured by a micro-thermometer made from capillary tubing by blowing a bulb, filling with an alcoholic solution of safranin, and after sealing, calibrating in a thermostat at 103° and 105° C. The complete apparatus is shown in Figure 1.

The micro-distillation was conducted in a manner similar to the macro-procedure. Small glass boats were used to introduce the sample into the flask. For hygroscopic material, the boat was first dried at 105°, cooled in a desiccator, and then placed in a weighing bottle kept in the balance case for weighing. The same procedure was repeated with a sample in the boat in order to obtain identical anhydrous surface conditions on the glass boat without error arising from hygroscopicity. After the addition of 3—4 ml. of 12% HCl to the sample in the flask, the sand bath under the generator was heated. The thimble and perforated trap funnel with liquid in the lower limb served to prevent bumping and insured a constant

rate of steam delivery. Steam passed into the distilling flask at a constant rate throughout the entire distillation. When the temperature of the distilling vapors declined to 103°, the distilling flask was boosted with a flame, keeping the temperature within 103—105° to avoid change of acid concentration in the flask. In no distillation was it necessary to add more acid to drive off the furfural. The distillation was terminated when a few drops of the distillate failed to show turbidity in 1 ml. of thiobarbituric acid — 12% HCl solution after standing 5 minutes. After standing overnight, the furfuralmalonylthiourea was filtered on a microfilter crucible, dried at 105° C. and weighed, using the same technic employed in weighing the sample to avoid errors due to hygroscopic boat surface and sample.

Calculations were based upon the following relations:

$$\underset{\text{pentosan}}{C_5H_8O_4} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{pentose}}{C_5H_{10}O_5}$$

$$\underset{\text{pentose}}{C_5H_{10}O_5} - 3\,H_2O \xrightarrow{12\%\ HCl} \underset{\text{furfural}}{C_5H_4O_2}$$

$$\text{pentosan} - 2\,H_2O \longrightarrow \text{furfural}$$

$$\text{pentosan} \longrightarrow \text{furfural} + 2\,H_2O$$

$$\text{weight pentosan} = \frac{132}{222} \times \text{wt. furfuralmalonylthiourea}$$

$$= 0{,}596 \times \text{„} \qquad \text{„}$$

$$\text{weight pentose} = \frac{150}{222} \times \text{„} \qquad \text{„}$$

$$= 0{,}676 \times \text{„} \qquad \text{„}$$

Results.

Table I summarizes analytical work on heartwood of Douglas fir (*Pseudotsuga taxifolia* Britt.), on a pure pentose, and a pure pentose in the presence of purified cellulose. The purified cellulose was a commercial alpha cellulose which gave a negative test for pentosans. The pure pentose was d-arabinose. An impure xylose was also used to offer an additional comparison of the macro- and micro-procedure.

Table I. Pentose and Pentosan Content.

A	B	C	D	E	F	G	H
4,53	5,38	5,46	6,61	99,74	100,11	78,51	78,41
4,69	5,53	5,62	6,45	99,88	99,79	78,45	78,50
4,53	5,43	5,54	6,78	100,29	99,84	78,59	78,55
4,61	5,41	5,35	6,71	99,91	100,21	78,47	78,47
4,58	5,49	5,41	6,49	99,80	100,02	78,54	78,44
4,65	5,46	5,50	6,58	100,16	99,94	78,58	78,59
AVE 4,60	5,45	5,48	6,60	99,96	99,98	78,52	78,49

A — total wood sawdust by macro-procedure;
B — 100 mesh total wood by macro-procedure;
C — 100 mesh total wood by micro-procedure;
D — wood ray tissue by micro-procedure;
E — pure arabinose by micro-procedure;
F — pure arabinose in the presence of 0,1 g. cellulose by micro-procedure;
G — impure xylose by macro-procedure;
H — impure xylose by micro-procedure;
A to D inclusive reported as pentosan;
E to H inclusive reported as pentose;

Determinations E to H inclusive incorporated improved design in equipment resulting in higher precision.

Samples of approximately 3 mg. of wood were used in the micro-procedure and 0,1—3,0 g. in the macro-procedure. Samples of 0,5—1,0 mg. of pentose materials were used in the micro-procedure. No attempt was made to correct for the possible presence of methyl pentosans. The precision and accuracy of the two methods are self-evident.

Conclusion.

Analytical results would appear to indicate that steam distillation and precipitation with thiobarbituric acid offer an acceptable means for the determination of pentoses and pentosans. The macro-method is nearly as accurate as any means of pentose estimation. As the precision of the micro-method approaches that of the macro-procedure, an accurate gravimetric method for the determination of pentoses in micro-quantities is available.

Summary.

Following a discussion of the occurrence and fundamental chemistry of pentosans, qualitative tests are indicated. The utilization of crystal habits, optical properties, and physical constants of sugars and their derivatives for identification is suggested. A procedure for crystal identification by optical means is outlined. The methods of sugar estimation applicable to pentoses are discussed while the errors of the standard pentosan determination are pointed out. An accurate gravimetric macro-determination of pentoses was developed and reduced to a micro-basis. Requiring only equipment available in the laboratory, high accuracy and precision were obtained on 3 mg. samples of wood and 0,5—1,0 mg. samples of pentose materials.

Zusammenfassung.

Nach einer Erörterung des Vorkommens der Pentosane und der Grundlagen ihrer Chemie werden qualitative Nachweise angegeben. Es wird die Verwendung der Kristall- und optischen Eigenschaften sowie der physikalischen Konstanten der Zucker und ihrer Derivate für ihre Identifizierung vorgeschlagen. Die Grundzüge eines Verfahrens zur Identifizierung der Kristalle

auf optischem Wege werden angegeben. Die auf Pentosane anwendbaren Zuckerbestimmungsverfahren werden diskutiert, wobei die Fehler der Standard-Pentosanbestimmung aufgezeigt werden. Es wird eine genaue gravimetrische Makrobestimmung der Pentosen ausgearbeitet und auf Mikromaßstab gebracht. Obwohl nur die übliche Laboratoriumausrüstung benutzt wurde, ließen sich bei Holzproben von 3 mg und Einwaagen von 0,5 bis 1,0 mg verschiedener Pentosematerialien richtige und sehr genaue Resultate erzielen.

Résumé.

Après avoir discuté la chimie et l'analyse qualitative des pentosanes, l'auteur propose d'employer pour le décélement des sucres et de leurs dérivés la forme des crystaux, les propriétés optiques et les constantes physiques. Il décrit une méthode pour l'identification optique des crystaux. Puis il discute l'aptitude des différentes méthodes employées au dosage des sucres pour le dosage des pentoses. De plus il démontre les erreurs possibles, en employant la méthode d'usance pour le dosage des pentosanes. Il décrit une méthode gravimétrique exacte pour le macro-dosage des pentoses et en déduit une micro-méthode, permettant un dosage extrêmement exact, en employant des échantillons de bois de 3 mg. et des échantillons de 0,5—1,0 mg. des matériaux contenant des pentoses. Pour ces recherches l'installation normale d'un laboratoire suffit complètement.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale Mercantile, Salerno.

Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben.[1]

Von

S. Augusti.

(Eingegangen am 18. Juni 1937.)

In der Technik der Malerei waren und sind bis heute verschiedene kupferhaltige Mineralfarben in Gebrauch. Die am häufigsten angewandten sind: A. Blaue Farben: *Azurit* (natürliches basisches Kupfercarbonat), *Bergblau* (künstliches basisches Kupfercarbonat), *Ägyptischblau* (Kupfercalciumsilikat).[2] B. Grüne Farben: *Malachit* (natürliches basisches Kupfercarbonat), *Berggrün* (künstliches basisches Kupfercarbonat), *Grünspan* (basisches Kupferacetat), *Scheelesgrün* (Kupferarsenit), *Schweinfurtergrün* (Kupferarsenit-Acetat).[3]

In einer anderen Arbeit[4] habe ich einen systematischen Gang zur mikrochemischen Erkennung der blauen und grünen Mineralfarben im allgemeinen beschrieben. In der vorliegenden Mitteilung werden die Resultate beschrieben, die ich bei Untersuchungen über den mikrochemischen Nachweis des Kupfers in kupferhaltigen blauen und grünen Mineralfarben erhalten habe. In einer weiteren Arbeit, deren Veröffentlichung demnächst erfolgen soll, werden im Detail die chemischen, mikroskopischen und optischen Eigenschaften dieser Farben und ihre genaue Unterscheidung angegeben werden.

Da die kupferhaltigen Mineralfarben in verdünnter Salzsäure löslich sind,[5] kann der mikrochemische Nachweis des Kupferkations in der salz-

[1] Aus dem Italienischen übersetzt von Prof. Dr. *E. Neusser*.

[2] Auch Pompejanischblau genannt. Wurde auf altägyptischen Malereien gefunden.

[3] Scheelesgrün und Schweinfurtergrün sind die sogenannten „grünen Arsenfarben".

[4] *S. Augusti*: Mikrochemie **17**, 344 (1935). Eine spanische Übersetzung dieser Arbeit erschien in der Revista del Colegio de farmaceuticos Nacionales, Rosario (Rep. Argentina) **3** (1936).

[5] Ausgenommen Ägyptischblau, welches unlöslich ist und in besonderer Weise behandelt werden muß (s. unten). Andererseits kommt diese Farbe nur sehr selten und bei besonderen Untersuchungsobjekten vor.

sauren Lösung der Farbe ausgeführt werden; man löst durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade oder über einem Mikrobrenner eine kleine Menge der zu untersuchenden Farbe in 2 bis 3 Tropfen verdünnter Salzsäure. Mit der erhaltenen salzsauren Lösung verfährt man wie folgt:

I. *Tüpfelvorprobe.* Man fügt zu 1 Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe auf einer Porzellanplatte[1] 1 Tropfen Ammoniak: Bei Gegenwart von Kupfer[2] bemerkt man eine intensive Blaufärbung (Empfindlichkeit 3 γ Kupfer).[3]

II. *Mikrochemische Reaktionen auf Grund der Bildung von charakteristischen mikroskopischen Kristallen.* Zum mikrochemischen Nachweis des Kupferkations kann man sich einer der folgenden Reaktionen bedienen:

a) *Die Reaktion mit Ammonium-Quecksilber- oder Kalium-Quecksilber-Sulfocyanat.* Zu 1 Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe[4] fügt man auf einem Objektträger 1 Tropfen einer Lösung von Ammonium-Quecksilber-[5] oder Kalium-Quecksilber-Sulfocyanat.[6] Man läßt einige Minuten ruhig stehen, dann bedeckt man mit einem Deckglas und be-

[1] Man kann diese Reaktion auch auf einem Objektträger ausführen, den man auf ein Stück weißes Papier legt; man kann dann später die Lösung eventuell zu anderen Reaktionen verwenden.

[2] Dieselbe Reaktion gibt auch das Nickelkation, doch kann sie bei Mineralfarben als spezifisch für Kupfer gelten, weil Nickel nie anwesend ist.

[3] Diese Reaktion wurde von mir für die mikrochemische Analyse in etwas abgeänderter Form vorgeschlagen. Man beachte, daß die Empfindlichkeit in Wirklichkeit 7,5 γ Cu ist, sie erhöht sich aber auf 3 γ Cu, wenn man in die zu prüfende Lösung einen kleinen Baumwollfaden einführt, der dann, je nach der Menge des anwesenden Kupfers, eine blau bis grüne Färbung annimmt [vgl. *S. Augusti*: Mikrochemie **22**, 329 (1937)]. *F. Emich* beschreibt einen mikrochemischen Nachweis mit Hilfe einer Kapillare, die man mit dem Mikroskop prüft; es gelingt ihm, noch 2 γ Cu nachzuweisen (vgl. *F. Emich*: Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl. München 1931, S. 86).

[4] Obwohl kleine Mengen einer starken Säure keinen merklichen Einfluß auf die Reaktion haben, ist es trotzdem ratsam, zur salzsauren Lösung eine kleine Menge Natrium- oder Ammoniumacetat hinzuzufügen.

[5] Die $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$-Lösung bereitet man durch Lösen von 30 g $HgCl_2$ und 33 g NH_4CNS in 50 g Wasser.

[6] *E. M. Chamot* und *C. W. Mason* (Handbook of Chemical Microscopy, New York, 1931) ziehen den Gebrauch von $K_2[Hg(CNS)_4]$ statt $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$, welches zerfließlich ist, vor. Zur Herstellung von $K_2[Hg(CNS)_4]$ empfehlen sie (l. c. vol. II, S. 394), 3 bis 5 Teile KCNS und 1 Teil $Hg(CNS)_2$ in einer möglichst kleinen Menge Wasser zu lösen und im Exsikkator einzudunsten; man sammelt die erste Portion der tafelförmigen Kristalle, wäscht mit Alkohol und saugt trocken. Oder man löst eine bekannte Menge von KCNS in einem kleinen Volumen Wasser, fügt die äquivalente Menge $Hg(CNS)_2$, welches frisch gefällt und gewaschen ist, hinzu, löst unter Umrühren vollständig und läßt bei Zimmertemperatur, am besten im Exsikkator, zur Trockene verdunsten.

trachtet mit einem Mikroskop (100fach). Bei Gegenwart von Kupfer zeigen sich gelbgrüne, dendritische Massen und spindelförmige Kristalle, daneben strahlenförmige Gruppen von prismatischen, zugespitzten Kristallen von Kupferquecksilbersulfocyanat $Cu[Hg(CNS)_4]H_2O$ (Empfindlichkeit 0,1 γ Cu).[1]

Obwohl die Bildung von Doppelsulfocyanaten auch anderen Kationen eigen ist,[2] ist trotzdem diese Reaktion[3] die beste für den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations (und der Kationen Zn, Cd und Co).

Wenn sich in einer Kupferlösung neben dem Kupferkation auch Zinkkationen befinden, dann fällt im allgemeinen der Kupferquecksilbersulfocyanat-Niederschlag vor dem entsprechenden Zinksalz aus. Wenn aber die Menge des Kupfers klein ist im Vergleich zur Zinkmenge, dann bildet sich eine Fällung, bestehend aus einem Gemisch der Doppelsulfocyanate von Quecksilber-Kupfer und Quecksilber-Zink. Die Farbe der Fällung kann verschieden sein: Violett bei Spuren von Kupfer, schokoladebraun, braun oder schwarz bei großen Mengen von Kupfer.[4] Dieses Verhalten kann zu einer Tüpfelreaktion benutzt werden, die es gestattet, das Kupferkation zu identifizieren, und deren praktische Ausführung ich in folgender Weise empfehle: Zu 1 Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe fügt man auf einer Porzellanplatte 1 Tropfen einer 1%igen Zinkacetatlösung und 1 Tropfen der Ammoniumquecksilbersulfocyanat-Lösung. Bei Gegenwart von Kupfer entsteht ein violetter

---

[1] Das einzige Element, das eine ähnliche Reaktion wie Kupfer gibt, ist Gold, welches sich in orangegelben oder gelben dendritischen Massen ausscheidet, ganz ähnlich den dendritischen Massen von $Cu[Hg(CNS)_4]$. Aber das Gold bildet weder spindelförmige, noch prismatische zugespitzte Kristalle, die für Kupfer charakteristisch sind (*Chamot* and *Mason*: l. c., vol. II, S. 126).

[2] $K_2[Hg(CNS)_4]$ gibt charakteristische Reaktionen mit folgenden Kationen: Zn: farblose Kristalle, die im durchfallenden Licht schwarz erscheinen; Cd: orthorhombische farblose Prismen; Co: charakteristische blaue Kristalle; Mn: farblose Kristalle, ähnlich denen des Cd; Ag: feiner, körniger Niederschlag. Die Kationen Ni und Pb geben Fällungen nur in sehr konzentrierten Lösungen, das erstere gelbliche, fast farblose Scheiben und Sphärokristalle, das letztere körnige Kristalle ohne ausgesprochene Form. Außerdem ist bekannt, daß das Ferrikation mit dem Sulfocyanatanion eine intensive, blutrote Färbung gibt, die die Reaktion der anderen Kationen stört.

[3] Zuerst von *G. Behrens* vorgeschlagen.

[4] Nach *Chamot* and *Mason* (l. c., vol. II, S. 129) kann man aus verdünnten Lösungen, die Zink in großem Überschuß im Vergleich zum Kupfer enthalten, keine Kristalle von Kupferquecksilbersulfocyanat erhalten, sondern nur Kristalle einer festen Lösung des Kupfersalzes im Zinksalz. Wenn hingegen das Kupfer im Überschuß zum Zink und die Lösung verdünnt ist, dann scheidet sich zuerst das Zinksalz stark gefärbt aus und dann das gelbe Kupfersalz. In konzentrierten Lösungen scheidet sich zuerst das Kupfersalz aus.

Niederschlag (Empfindlichkeit 0,1 γ Cu).[1] Die Reaktion ist sehr empfindlich und selektiv.[2]

b) *Die Tripel-Nitrit-Reaktion.* Man verdampft auf einem Objektträger 1 Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe über einem Mikrobrenner zur Trockene.[3] Zum Rückstand fügt man einen kleinen Kristall Bleiacetat und 1 Tropfen Essigsäure. Man rührt mit einem kleinen Glasstab um, bis vollständige Lösung eingetreten ist, dann fügt man ein kleines Stück Natriumacetat hinzu und rührt wieder um. Wenn vollständige Lösung eingetreten ist, bringt man in die Mitte des Tropfens ein kleines Stück Kaliumnitrit.[4] Man läßt einige Minuten ruhig stehen, bedecke dann mit einem Deckglas und beobachte unter dem Mikroskop (100fach).[5] Bei Gegenwart von Kupfer bilden sich würfelförmige oder rechtwinklige (blättchen- oder prismenförmige), dunkelbraune, fast schwarze[6] Kristalle des Tripel-Nitrits von Kalium, Kupfer und Blei $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$[7] (Empfindlichkeit 0,03 γ Cu).[8]

---

[1] *R. Montequi*: Ann. Soc. Esp. Fis. Quim. **25**, 52 (1927); Chem. Ztrbl. **1**, 2453 (1927). Vgl. auch *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig 1935, S. 172.

[2] Nach *C. J. van Nieuwenburg* und *Ir. G. Dulfer* (A short Manual of Systematical qualitative Analysis by means of modern drop-Reactions. Amsterdam 1933, S. 16.) ist diese Reaktion allen den zahlreichen anderen Tüpfelreaktionen, die zum Kupfernachweis vorgeschlagen wurden, vorzuziehen. Diese Reaktion wurde von mir zuerst und mit dem besten Erfolg zum Nachweis von Kupfer in Mineralfarben verwendet.

[3] Dieser Rückstand zeigt, unter dem Mikroskop betrachtet, kristallinische charakteristische Gebilde von Kupferchlorid (s. unten).

[4] Obwohl die Reaktion einen kleinen Überschuß von KNO_2 verlangt, vermeide man sorgfältig einen allzu großen Überschuß dieser Substanz, weil das Tripel-Nitrit in einem Überschuß von KNO_2 löslich ist.

[5] Im systematischen Arbeitsgang zum mikrochemischen Nachweis der Mineralfarben, den ich vorgeschlagen habe, empfahl ich für die praktische Ausführung dieser Reaktion folgenden Vorgang (Mitteilung II, S. 346): 1 Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe wird auf einem Objektträger mit einer möglichst kleinen Menge einer Bleiacetatlösung behandelt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen einer Mischung von Essigsäure, Ammoniumacetat und Kaliumnitrit behandelt. (Die Mischung erhält man durch Zusammengießen von gleichen Volumteilen einer Lösung von gleichen Gewichtsteilen Wasser, Eisessig und Ammoniumacetat und einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit.) Die Reaktion gibt, so ausgeführt, auch gute Resultate, aber ich habe bemerkt, daß die Kristalle des Tripel-Nitrits immer sehr klein sind, während sie hingegen viel größer und schöner werden, wenn man nach der in vorliegender Arbeit angegebenen Art und Weise vorgeht.

[6] Die Kristalle sind schwarz im durchfallenden Licht, braun im reflektierten. Feine Plättchen und Prismen können im durchfallenden Licht braun oder orange sein. Nach einigem Stehenlassen werden die Kristalle dicker und schwarz.

[7] Diese Reaktion kann auch zum Nachweis von Blei und Kalium verwendet werden. Im Tripel-Nitrit $2\,KNO_2 \cdot Pb(NO_2)_2 \cdot Cu(NO_2)_2$ kann das K ersetzt

Ich gebe einen kurzen Überblick über die Methoden, die von verschiedenen Autoren zum mikrochemischen Nachweis des Kupfers in Mineralfarben vorgeschlagen wurden, unter besonderer Berücksichtigung der Experimentalarbeiten, die von mir zur Kontrolle und zur Kritik der Reaktionen ausgeführt wurden.

A. P. Laurie[1] empfiehlt die Reaktion mit Kaliumferrocyanid, ausgeführt durch Benetzen einer kleinen Menge der Farbe mit einer schwach sauren Lösung von Kaliumferrocyanid, und bestätigt die Brauchbarkeit des Nachweises als Tripel-Nitrit.

A. M. de Wild[2] empfiehlt den Nachweis als Tripel-Nitrit. Beim Ägyptischblau, das in Säuren unlöslich ist, empfiehlt er folgenden Vorgang: Eine Probe der Farbe wird auf einem Platinblech mit einem Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart einer kleinen Menge von eisenfreiem Ammoniumfluorid erhitzt. Der sich entwickelnde Fluorwasserstoff zersetzt das Silikat, während die anwesenden Metalle Kupfer und Calcium durch den Überschuß von Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt werden. Im Rückstand läßt sich dann das Kupfer mit Ammoniumquecksilbersulfocyanat oder als Tripel-Nitrit nachweisen.

F. E. C. Scheffer[3] empfiehlt die Reaktion mit Ammoniumquecksilbersulfocyanat zum Nachweis des Kupfers im Azurit.

A. Eibner[4] behandelt das Thema in einer seiner Arbeiten von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus und bringt reichhaltige und wichtige Literaturangaben, die chemische und mikroskopische Prüfung der Mineralfarben betreffend.

F. Geraci[5] beschreibt zum Nachweis des Kupfers im Bergblau die folgenden Proben: Es verliert, auf 200 bis 220° C erhitzt, fast sein ganzes Kohlendioxyd und hinterläßt, wenn man die Temperatur noch mehr steigert, einen schwarzen Rückstand von Kupferoxyd. Mit Soda oder mit Soda und Kaliumcyanid vermischt und auf Kohle in der Reduktionsflamme erhitzt, gibt es rote, glänzende Flitter von metallischem Kupfer, aber keinen Beschlag. Bei den grünen Farben erwähnt er: Schweinfurtergrün, Mitisgrün, Neuwiedergrün, Kaisergrün, Parisergrün, Scheelesgrün, und stellt

werden durch Rb, Cs, Tl; das Cu kann ersetzt werden durch Ni oder Hg; das Pb durch Sr oder Ba. Man erhält so eine ganze Reihe von Tripelsalzen, die in der mikrochemischen Analyse verwendet werden können. Das Tripel-Nitrit von Kalium, Nickel und Blei kristallisiert in quadratischen rechtwinkligen Blättchen, ähnlich den Kristallen des Kalium-Kupfer-Blei-Nitrits, aber die Kristalle des Nickelsalzes sind kleiner und von gelbbrauner Farbe, nie schwarz.

[8] *Behrens-Kley*: Mikrochemische Analyse, Leipzig 1915.

[1] *A. P. Laurie*: The Pigments and Mediums of the Old Masters, London 1914; The Analyst, **55**, 162 (1930).

[2] *A. M. de Wild*: The Scientific Examination of Pictures. London 1929.

[3] *F. E. C. Scheffer*: Mouseion **13/14**, 93 (1931).

[4] *A. Eibner*: Mouseion **13/14**, 70 (1931).

[5] *F. Geraci*: Mouseion **19**, I (1932).

fest: ... Alle diese grünen Farben bestehen aus Kupfer-Acetat-Arseniat, gemischt mit Gips, Bariumsulfat oder Bleisulfat; bei Behandlung mit Ammoniak oder mit Säuren lösen sie sich teilweise. In einer Eprouvette erhitzt, verbreiten sie den ekelhaften Geruch nach Kakodyl.

Diesbezüglich hebe ich hervor, daß die eben angeführten Proben sich zur Erkennung dieser Farben eignen (wiewohl es viel charakteristischere und empfindlichere gibt), aber nur dann, wenn man eine gewisse Menge davon besitzt und wenn die Farben aus einer Farbenhandlung stammen, nicht jedoch zur Prüfung von Farben, die von fertigen Kunstwerken entnommen sind; im letzteren Falle erfordert ihre Untersuchung mikrochemische Reaktionen.

R. J. Gettens und *G. L. Stout*[1] empfehlen die Reaktion mit Kaliumferrocyanid unter Verwendung von festem Kaliumferrocyanid und Salzsäure.[2] Sie beobachten außerdem, daß das Kupferchlorid, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf kupferhaltige Mineralfarben entsteht, charakteristische mikroskopische Kennzeichen zeigt, die der Erwähnung wert sind. Beim Eindampfen eines Tropfens der salzsauren Lösung der Farbe entstehen, zuerst am Rande des Tropfens, Büschel von klaren, schönen, grasähnlichen Kristallen. Bei schwachem Erhitzen nehmen sie eine tief gelbgrüne Farbe an; bei stärkerem Erhitzen werden sie bernsteingelb und wenn sie ganz trocken geworden sind, werden sie braunorange bis braun. Beim Stehen an der Luft absorbieren die Kristalle eine gewisse Menge Feuchtigkeit und die Farbe wird wieder blaß-grüngelb.

Ich habe dieses Verhalten unter dem Mikroskop nachgeprüft und eine genaue Übereinstimmung mit obigen Angaben gefunden. Ich wollte darüber hinaus die Empfindlichkeit dieser Reaktion feststellen und beobachtete, daß ein Tropfen[3] einer $^1/_{10}$ n-Kupfersulfatlösung (entsprechend 0,15 mg Cu) deutlich die charakteristischen kristallinischen Gebilde zeigt; mit einem Tropfen einer $^1/_{100}$ n-Kupfersulfatlösung (entsprechend 0,015 mg Cu) sind die charakteristischen Gebilde gerade noch sichtbar, besonders am Rande des Tropfens (Grenze); mit geringeren Kupfermengen können die Gebilde nicht mehr sicher erkannt werden. Die Reaktion eignet sich sehr gut als Ergänzung anderer Reaktionen im Laufe einer mikrochemischen Analyse.[4]

Was die Reaktion mit Kaliumferrocyanid betrifft, die besonders von *A. P. Laurie* und von *R. J. Gettens* und *G. L. Stout* empfohlen wurde, so erscheint mir auf Grund von Versuchen die beste Ausführungsform

[1] *R. J. Gettens* and *George L. Stout*: Technical Studies, Fogg Art Museum, Harward University, Cambridge (USA.), April 1936.

[2] Bezüglich der Ausführung der Reaktion mit $K_4[Fe(CN)_6]$ in fester Pulverform vgl. *H. Kral*: Jahresber. 2654 (1894) und *F. Moldenhauer*: Chem. Ztg. **13**, 1220 (1889).

[3] Entnommen aus einer Pipette, die auf 1 ccm 21 Tropfen gibt (1 Tropfen = $^1/_{21}$ ccm = 0,047 ccm).

[4] Vgl. Anmerkung 2.

die zu sein, daß man zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung ein kleines Stück festes Kaliumferrocyanid hinzufügt. Bei der Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktion fand ich diese gleich 1,5 γ Cu.[1]

Da jedoch bei starken Verdünnungen (entsprechend $^1/_{500}$ n- bis $^1/_{1000}$ n-Lösungen von Kupfersulfat, 3 bis 1,5 γ Cu in 1 Tropfen von 0,047 ccm) die Reaktion sich nur in Form eines schwachen, rötlichen Ringes um das Stück Kaliumferrocyanid herum zeigt, so halte ich es für gut, im Falle man mit sehr kleinen Mengen der Farbe arbeiten muß (enthaltend etwa 1 γ Cu), sich der Bildung des Kupfer-Ammonium-Ferrocyanids zu bedienen.[2] Dies ergibt nicht nur eine zehnmal empfindlichere Reaktion,[3] sondern hat auch den Vorteil, daß sich gelbe charakteristische Kristalle bilden, die unter dem Mikroskop deutlich sichtbar sind.

Für die praktische Durchführung der Reaktion empfehle ich folgenden Vorgang, der nicht nur sehr einfach und rasch durchführbar ist, sondern auch die Ausführung verschiedener Reaktionen auf einmal gestattet: ein Tropfen der salzsauren Lösung der Farbe wird durch schwaches Erhitzen über dem Mikrobrenner zur Trockene eingedampft.[4] Der Rückstand wird mit einem Tropfen Ammoniak aufgenommen[5] und ein kleines Stück Kaliumferrocyanid hinzugefügt. Man läßt einige Minuten ruhig stehen; dann beobachtet man ohne Deckglas unter dem Mikroskop (100fach): Gelbe charakteristische Kristalle von Kupfer-Ammonium-Ferrocyanid zeigen die Gegenwart von Kupfer an.[6] Wenn man das Ammoniak ganz verdampfen läßt, bildet sich ein rotbrauner Niederschlag[7] von Kupferferrocyanid.[8]

Für größere Kupfermengen als die angegebenen entspricht die Reaktion mit Kaliumferrocyanid vollkommen.

A. P. Laurie[9] beschreibt in einer sehr interessanten Arbeit eine Methode, die sich der Borax- oder Phosphorsalzperlen bedient, um kleine Mengen

---

[1] Vgl. meine in Anm. 7 zitierte Arbeit.

[2] Wenn man $K_4[Fe(CN)_6]$ mit einer verd. ammoniakalischen Kupfersalzlösung reagieren läßt, beobachtet man unter dem Mikroskop nach dem Verdampfen des Ammoniaks gelbe Kristalle, die nicht immer gut definiert sind (rhombische oder quadratische Blättchen), oft nadelförmig und zu Büscheln vereinigt; sie werden bei Verlust von Ammoniak rötlich.

[3] Empfindlichkeit 0,1 γ Cu (*Behrens*: l. c.); 0,15 γ Cu (*S. Augusti*: l. c.).

[4] Bei Kupfermengen, die nicht außerordentlich klein sind, kann man nach dem Abkühlen unter dem Mikroskop charakteristische kristallinische Gebilde von Kupferchlorid beobachten. Empfindlichkeit 15 γ Cu (s. oben).

[5] Man bemerkt eine Blaufärbung, hervorgerufen durch Kupfer-Ammoniaksalz, besonders auf einem weißen Untergrund (Empfindlichkeit 7,5 γ Cu).

[6] Bildung von gelben Kristallen von Kupfer-Ammonium-Ferrocyanid (Empfindlichkeit 0,15 γ Cu).

[7] Je nach der vorhandenen Kupfermenge geht der Niederschlag beim Verdampfen des Ammoniaks von gelb in rot oder von rötlichgelb in rotbraun über.

[8] Empfindlichkeit 1,5 γ Cu.

[9] *A. P. Laurie*: The Analyst **59**, 746 (1934).

von säureunlöslichen Substanzen in Lösung zu bringen. Eine Phosphorsalzperle, die Kupfer enthält, zeigt, in verdünnte schwefelwasserstoffgesättigte Salzsäure eingetaucht, in der Umgebung der Perle rasch einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid. Zur Durchführung der Reaktion mit Kaliumquecksilbersulfocyanat bringt man zur kupferhaltigen Perle einen Tropfen konzentrierte Salzsäure und verdampft zur Trockene. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und auf einem Objektträger mit Kaliumquecksilbersulfocyanat zusammengebracht.

Eine Nachprüfung hat die Brauchbarkeit dieser Reaktion bestätigt; sie kann nach meiner Meinung zum Nachweis des Kupfers im Ägyptischblau[1] angewendet werden.

Bezüglich der Unterscheidung dieser Farben voneinander verweise ich auf meine bereits zitierte Arbeit (Anm. 3, S. 349 u. 354) und auf die Mitteilung, die ich in Vorbereitung habe. Jedenfalls muß man sich folgendes vor Augen halten:

A. *Blaue Farben.* Auflösung in Salzsäure: a) Die basischen Kupfercarbonate sind unter Aufbrausen löslich (Azurit und Bergblau); b) Bremerblau ist ohne Gasentwicklung löslich; c) Ägyptischblau ist unlöslich.

B. *Grüne Farben.* Auflösung in Salzsäure: a) Die basischen Kupfercarbonate sind unter Aufbrausen löslich (Malachit und Berggrün); b) löslich unter Entwicklung von Essigsäure sind Grünspan und Schweinfurtergrün, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß das letztere Arsen enthält; c) ohne Gasentwicklung sind löslich Bremergrün und Scheelesgrün, die sich dadurch voneinander unterscheiden, daß das letztere Arsen enthält.

Die nachstehende Tabelle I gibt eine Übersicht über die mikrochemischen Reaktionen, die zum Nachweis von Kupfers in Mineralfarben verwendbar sind:

Tabelle I.

Art der Reaktion	Reagens	Reaktionsprodukt	Empfindlichkeit in γ	Autoren
Mikroskop	Ammonium- oder Kalium-Quecksilbersulfocyanat	Gelbgrüne Kristalle von Kupfer-Quecksilbersulfocyanat	0,1 *Behrens*	*S. Augusti* *A. P. Laurie* *A. M. de Wild* *F. E. C. Scheffer*
„	Bleiacetat und Kaliumnitrit	Dunkelbraune, fast schwarze Kristalle von Kalium-Kupfer-Bleinitrit	0,03 *Behrens*	*A. M. de Wild* *A. P. Laurie* *S. Augusti*

[1] Eine Kontrolle ist mir mangels einer Probe von dieser Farbe nicht möglich.

Fortsetzung der Tabelle I.

Art der Reaktion	Reagens	Reaktionsprodukt	Empfindlichkeit in γ	Autoren
Mikroskop	Kaliumferrocyanid in Gegenwart von Ammoniak	Gelbe Kristalle von Kupfer-Ammoniumferrocyanid	0,15 *S. Augusti*	*S. Augusti*
„	Salzsäure	Charakt. kristallinische Gebilde von Kupferchlorid	15 *S. Augusti*	*R. J. Gettens* and *G. L. Stout*
Tüpfelprobe	Ammonium-Quecksilbersulfocyanat und Zinkacetat	Violetter Niederschlag von Kupfer-Quecksilbersulfocyanat + Zink-Quecksilbersulfocyanat	0,1 *Montequi*	*S. Augusti*
„	Ammoniak	Tiefblaue Färbung durch Kupfer-Ammoniaksalz	3 *S. Augusti*	*S. Augusti*
„	Kaliumferrocyanid	Rotbrauner Niederschlag von Kupferferrocyanid	1,5 *S. Augusti*	*A. P. Laurie* *R. J. Gettens* and *G. L. Stout*

Es wird Sache des Analytikers sein, von Fall zu Fall die geeignetste Reaktion zu wählen, indem er Rücksicht nimmt auf die Natur der zu prüfenden Substanz, auf die Menge der Probe, die ihm zur Analyse zur Verfügung steht, auf die Anwesenheit anderer Kationen, auf die Anwesenheit organischer Substanzen usw.

Zusammenfassung.

Es werden einige Reaktionen beschrieben, teils mikroskopische, teils Tüpfelproben, die zum mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in kupferhaltigen Mineralfarben anwendbar sind. Einige dieser Reaktionen sind bei der mikrochemischen Untersuchung von Farben bereits allgemein gebräuchlich (Reaktion mit Ammonium- oder Kalium-Quecksilber-Sulfocyanat, mit Bleiacetat und Kaliumnitrit, mit Kaliumferrocyanid, mit Salzsäure), andere sind in der mikrochemischen Analyse schon üblich, wurden aber zuerst vom Verfasser zur Untersuchung von Mineralfarben vorgeschlagen (Reaktion mit Ammoniak, mit Kaliumferrocyanid in Gegenwart von Ammoniak, mit Ammoniumquecksilber-Sulfocyanat und Zinkacetat).

Die geeignetsten experimentellen Bedingungen für die praktische Ausführung der verschiedenen vorgeschlagenen Reaktionen werden untersucht und einige Empfindlichkeiten angegeben. Die Untersuchungs-

methoden, die verschiedene andere Autoren für den mikrochemischen Nachweis des Kupfers in kupferhaltigen Mineralfarben vorgeschlagen haben, wurden einer kritischen Nachprüfung unterworfen.

Summary.

The author describes several reactions, being partly microscopic, partly spot tests, which can be applied for microchemical detection of the copper cation in mineral paints containing copper. Some of the reactions, viz., with ammonium or potassium mercuri-thiocyanide; with lead acetate and potassium nitrite; with potassium ferrocyanide; and with hydrochloric acid, have already been found general use for the microchemical investigation of paints. Others, while having already been used in the microchemical analysis, were first to be suggested by the author for testing mineral paints: viz., the reactions with ammonia; with potassium ferrocyanide in the presence of ammonia; with ammonium mercuri-thiocyanide and zinc acetate.

It has been tried to find out which experimental conditions are most suitable for conveniently performing the various reactions suggested. Some sensitivity figures are given. Such testing methods as have been proposed by some other authors for the microchemical detection of copper in mineral paints containing copper are subjected to a critical verification.

Résumé.

L'auteur décrit plusieurs réactions (microscopiques ou de taches) pour le dosage microchimique du cuivre dans les couleurs minérales. Quelques unes de ces réactions sont déjà tout à fait d'usage dans l'analyse microchimique des couleurs. (Réaction avec les sulfocyanates d'ammonium ou de potasse-mercure, avec l'acétate de plomb et le nitrite de potasse, avec le ferrocyanure de potasse, avec l'acide chlorhydrique.) D'autres réactions sont aussi d'usage pour les analyses microchimiques, mais l'auteur fut le premier, qui les employa pour l'analyse des couleurs minérales. (Réaction avec l'ammoniaque, le ferrocyanure de potasse en présence d'ammoniaque, le sulfocyanate d'ammoniaque-mercure et l'acétate de zinc.)

L'auteur recherche les meilleurs conditions expérimentelles pour les réactions proposées, ainsi que leur sensibilité. Il donne enfin une critique des réactions diverses, proposées par d'autres auteurs pour le décélement microchimique du cuivre dans les couleurs minérales.

Aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der kgl. Pázmány-Péter-Universität, Budapest, Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki.*

Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator bei der Bestimmung von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat.

Von

L. Szebellédy und **W. Madis.**

(Eingegangen am 18. Juni 1937.)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit haben wir Osmiumsäure, bzw. das daraus durch Einwirkung reduzierender Substanzen entstehende blauschwarze kolloidale Osmium[1] als Redoxindikator bei der Bestimmung des Arsenitions mit Kaliumbromat empfohlen.

Nun sollte festgestellt werden, ob die Phosphormolybdänsäure und das aus ihr durch Einwirkung reduzierender Substanzen entstehende blauschwarze kolloidale Molybdänblau in Gegenwart von freien Halogenen als reversibler Redoxindikator anwendbar ist.

Orientierungsversuche zeigten, daß eine phosphorsaure Lösung von Natriummolybdat, welche die komplexe Phosphormolybdänsäure enthält, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Hydrazinsulfatlösung sofort eine tiefblaue Färbung annimmt; mit der genügenden Menge Kaliumbromatlösung versetzt, entfärbt sich die Flüssigkeit. Der Versuch kann in beiden Richtungen öfter wiederholt werden, es verhält sich also das aus der Phosphormolybdänsäure entstandene blauschwarze kolloidale Molybdänblau auch in Gegenwart von freien Halogenen (Brom aus dem Bromat) als reversibler Redoxindikator.

Zunächst mußten die optimalen Arbeitsbedingungen festgelegt werden: Die bei der Bestimmung des Hydrazinions mit Kaliumbromat[2] als Redoxindikator anzuwendende Menge Natriummolybdat, die Säurekonzentration und Arbeitstemperatur.

Allzu wenig Natriummolybdat soll nicht angewendet werden, weil zwar das ausgeschiedene kolloidale Molybdänblau die Lösung genügend intensiv blau färbt, aber die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch das Hydrazinion nur allmählich eintritt. Wird dagegen zu viel Natrium-

[1] Mikrochim. Acta **1**, 226 (1937).

[2] Vgl. *A. Kurtenacker* und *F. Wagner*: Ztschr. anorgan. Chem. **120**, 26 (1922).

molybdat zur Lösung zugesetzt, dann kann das freie Brom, welches aus der überschüssigen Kaliumbromatlösung ausgeschieden wird, das kolloidale Molybdänblau nur langsam zur farblosen Phosphormolybdänsäure oxydieren, man wird also leicht über den richtigen Endpunkt hinaus titrieren. Es ergab sich, daß am zweckmäßigsten 0,20 bis 0,40 g Natriummolybdat als Indikator zuzusetzen sind.

Ferner zeigte sich, daß die zu untersuchende Lösung mit Phosphorsäure angesäuert werden muß. Wenn mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert wird, entsteht das Molybdänblau unter der Einwirkung des Hydrazins nur äußerst langsam. Bekanntlich läßt sich Phosphormolybdänsäure bedeutend leichter zu Molybdänblau reduzieren als Molybdänsäure.[1] Die Phosphormolybdänsäurelösung darf außer Phosphorsäure keine Mineralsäure enthalten, weil die sonst farblose Lösung eine stark gelbe Farbe annimmt, die dann bei der Titration mit Kaliumbromat knapp vor dem Endpunkte der Titration die letzten Spuren der Blaufärbung durch das Molybdänblau verdeckt. Die zu untersuchende Lösung darf in bezug auf Phosphorsäure höchstens 10%ig sein; je saurer nämlich die Lösung ist, um so langsamer reduziert das Hydrazinion die Phosphormolybdänsäure zu kolloidalem, blauschwarzem Molybdänblau. Jedoch darf die zu untersuchende Lösung auch nicht weniger als 5% Phosphorsäure enthalten, weil sonst das freie Brom, welches im Endpunkte der Titration aus dem überschüssigen Kaliumbromat entsteht, das Molybdänblau nicht schnell genug zu farbloser Phosphormolybdänsäure oxydiert. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der optimalen Säurekonzentration und der Menge des als Indikator zugesetzten Natriummolybdats, und zwar in dem Sinne, daß bei Steigerung der angewendeten Indikatormenge auch die optimale Säurekonzentration anwächst. Die als am günstigsten gefundene Phosphorsäurekonzentration von 5 bis 10% bezieht sich auf die empfohlene Indikatormenge von 0,20 bis 0,40 g Natriummolybdat. Die Versuche ergaben ferner, daß die Titration bei 60 bis 80° durchgeführt werden soll. Die Wartezeit, die am Ende der Titration nach Zusatz jeden Tropfens der Kaliumbromatlösung eingehalten werden muß, verkürzt sich dadurch auf 30 bis 40 Sekunden. Außerdem beobachteten wir, daß etwa 0,05 bis 0,08 ccm Meßlösung weniger als berechnet bis zur vollkommenen Entfärbung des Indikators verbraucht werden, wenn die Probelösung nur lauwarm ist. Im Laufe der Titration ist die Flüssigkeit (bis ungefähr 0,20 ccm weniger als dem Äquivalenzpunkt entspricht) noch dunkelblau gefärbt, wird durch die folgenden Tropfen rasch heller und schlägt im Äquivalenzpunkt von hellblau in farblos um.

Schließlich wurde festgestellt, daß Luftsauerstoff bei der Titration von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat nicht störend wirkt und daß es

[1] *F. Feigl*: Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig 1935. S. 325.

schädlich ist, der Lösung im voraus Natriumbromid zuzusetzen, da das Hydrazin die Phosphormolybdänsäure in Gegenwart von viel Bromidion nur sehr langsam zu Molybdänblau reduziert. Die geringe Bromidmenge, welche im Laufe der Titration entsteht, verursacht jedoch keine nennenswerte Störung; wenn die auf farblos titrierte Lösung bei 60 bis 80° mit 0,1 ccm $^1/_{10}$ n-Hydrazinsulfatlösung versetzt wird, färbt sich die Flüssigkeit binnen einer Minute blau.

Die oxydimetrische Bestimmung des Hydrazinions mit $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung mit Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator ist also folgendermaßen auszuführen: Das Volumen der zu untersuchenden Flüssigkeit wird mit Wasser auf 40 ccm ergänzt. Dann löst man 0,30 g gepulvertes Natriummolybdat in der Flüssigkeit auf, versetzt mit 10 ccm 25%iger Phosphorsäure und erwärmt über freier Flamme auf 60 bis 80°. Während des Erwärmens färbt sich die Lösung tiefblau. Nun wird so lange $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung hinzugefügt, bis (etwa 0,2 ccm vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes) Aufhellung eintritt. Von da ab wird nach dem Einfallen jedes einzelnen Bromattropfens 30 bis 40 Sekunden lang gewartet und auf farblos titriert.

Diese Vorschriften sollen möglichst genau eingehalten werden, da Veränderungen der Versuchsbedingungen Störungen verursachen können.

Die in Tabelle I angeführten Versuche wurden nach obiger Vorschrift ausgeführt.

Tabelle I.

Angew. $N_2H_6SO_4$ ($\sim {}^1/_{10}$n) ccm	10,00	20,00	30,00
Verbr. $KBrO_3$ ($^1/_{10}$n) ccm	9,97, 9,96, 9,97 9,95, 9,96, 9,95	19,92, 19,93, 19,93 19,92, 19,91, 19,92	29,86, 29,85, 29,86 29,84, 29,84, 29,84
Mittelwert).....	9,96	19,92	29,85
Berechnet $KBrO_3$	9,96	19,92	29,88
Differenz ccm	± 0,00	± 0,00	— 0,03

Die für die Titration von 10 bzw. 30 ccm der ungefähr $^1/_{10}$ n-Hydrazinsulfatlösung theoretisch nötige Menge von $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung wurde aus dem Mittelwert der analogen Titration von 20 ccm berechnet.

Die geringen Abweichungen der Parallelversuche in den drei Versuchsreihen beweisen, daß das Reaktionsende äußerst scharf beobachtbar ist. Es besteht kaum ein Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Menge; dies bedeutet, daß der Indikator richtig arbeitet, d. h. es besteht strenge Proportionalität zwischen der Menge der eingemessenen Hydrazinsulfatlösung und der Menge der verbrauchten Titrierlösung.

Um festzustellen, ob der Indikator den wahren Endpunkt der Titration anzeigt, titrierte Herr *J. Jonas* je 20 ccm der untersuchten Lösung auch

auf potentiometrischem Weg. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Es ist ersichtlich, daß die auf potentiometrischem Weg und unter Anwendung der Phosphormolybdänsäure als Indikator erhaltenen Resultate identisch sind.

Tabelle II.

ccm $^1/_{10}$ n-$KBrO_3$ (für 20 ccm $\sim$ $^1/_{10}$ n-$N_2H_6SO_4$)	
potentiometrisch	mit Phosphormolybdänsäure
19,925	19,92
19,927	19,93
19,925	19,93
	19,92
	19,91
	19,92
Mittelwert: 19,926	Mittelwert: 19,92

Wir wandten nun die beschriebene Methode auch bei der mikrovolumetrischen Bestimmung der Hydrazinsalze an und arbeiteten dabei nach den oben mitgeteilten Vorschriften, jedoch in zehnmal kleinerem Maßstab.

Ausführung: Die Hydrazinsalzlösung wird in einen 25 ccm fassenden farblosen Erlenmeyer-Kolben eingemessen, mit 1 ccm 3%iger Natriummolybdatlösung und 1 ccm 25%iger Phosphorsäure versetzt und mit Wasser auf 5 ccm ergänzt. Nach Erwärmung auf 60 bis 80°, wobei sich die Flüssigkeit dunkelblau färbt, wird aus einer 3 ccm fassenden, in 0,01 ccm geteilten Mikrobürette so lange $^1/_{10}$ n-Kaliumbromatlösung hinzugefügt, bis (etwa 0,02 ccm vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes) die Lösung blasser wird. Dann wird die Titration nur mehr mit Bruchteilen eines normalen Tropfens fortgesetzt, bis die Lösung eben farblos wird, wobei die einzelnen Tropfen in Abständen von 30 bis 40 Sekunden zugesetzt werden.

Der Farbumschlag ist recht scharf beobachtbar, besonders wenn die Lösung mit der gleichen Menge Wasser in einem gleichen Erlenmeyer-Kolben verglichen wird. Die Vorschrift soll möglichst genau eingehalten werden. Die in Tabelle III zusammengefaßten Versuche wurden nach diesem Verfahren ausgeführt.

Tabelle III.

Angew. $N_2H_6SO_4$ ($\sim$ $^1/_{10}$ n) ccm	1,000	2,000	3,000
Verbr. $KBrO_3$ ($^1/_{10}$ n) ccm	1,000, 1,001, 1,000 0,999, 1,002, 1,001	2,003, 2,000, 2,004 2,002, 2,002, 2,001	3,003, 3,001, 3,000 3,004, 3,002, 3,000
Mittelwert	1,001	2,002	3,002
Berechnet $KBrO_3$	0,997	1,993	2,990
Differenz ccm ...	+ 0,004	+ 0,009	+ 0,012

Die zur Titration von 1 bzw. 2 bzw. 3 ccm der ungefähr $^1/_{10}$ n-Hydrazinsulfatlösung theoretisch nötige Kaliumbromatmenge wurde aus dem Mittelwert des Bromatverbrauchs bei der potentiometrischen Titration von 20 ccm Hydrazinsulfatlösung berechnet. Die geringen Abweichungen der Parallelversuche in den drei Versuchsreihen beweisen, daß das Reaktionsende sehr scharf beobachtbar ist. Da zwischen der Menge der eingemessenen Hydrazinsulfatlösung und der Menge der verbrauchten Kaliumbromatlösung strenge Proportionalität herrscht, kann der geringe Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Kaliumbromatmenge als Korrektur eingesetzt werden.

Zusammenfassung.

Die Bedingungen, unter denen Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator bei der Makro- und mikrovolumetrischen Bestimmung von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat verwendbar ist, werden angegeben. Die Verläßlichkeit der Endanzeige wird durch Vergleich mit potentiometrischen Titrationen sichergestellt und die Genauigkeit durch Beleganalysen bewiesen.

Summary.

The conditions are given under which phosphomolybdic acid may be used as a redox-indicator for the macro and microvolumetric determination, with potassium bromate, of hydrazine salts. Reliability of endpoint indication is ensured by comparison with potentiometric titrations. The accuracy of the method is proved by test analyses.

Résumé.

Les auteurs indiquent, à quelles conditions il est possible, d'employer l'acide phosphomolybdique comme indicateur de potentiel pour le dosage macro- et microvolumétrique des sels de l'hydrazine avec le bromate potassique. L'exactitude des résultats est assurée par comparaison avec des titrations de potentiel et à l'aide d'analyses documentaires.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie und dem S. Cannings-Childs-Spital und -Forschungsinstitut in Wien.

Methodisches zur Milchsäurebestimmung.*

I. Mitteilung.

Bestimmung der Milchsäure im Blute mit physiologischen Zuckerwerten.

Von

F. Rappaport und **I. Reifer.**

(Eingegangen am 8. Juli 1937.)

Die üblichen Methoden zur Bestimmung der Milchsäure im Blute sind auf Enteiweißungsverfahren aufgebaut, welche eine nachträgliche Entzuckerung erforderlich machen. In unserer Arbeit „Einige neue Enteiweißungsmethoden"[1] haben wir darauf hingewiesen, daß mit Hilfe von Thoriumhydroxyd die Enteiweißung und Entzuckerung des Blutes gleichzeitig erfolgt, wodurch eine beträchtliche Vereinfachung und Abkürzung des Arbeitsganges erzielt werden konnte.

Prinzip der Methode: Das Blut wird mit Thoriumhydroxyd enteiweißt und entzuckert. Der Niederschlag wird abzentrifugiert. Ein aliquoter Teil der überstehenden klaren Lösung wird durch Kochen mit Schwefelsäure in Acetaldehyd überführt. Nach Zusatz von Veratrol tritt Rotfärbung ein, deren Intensität der gebildeten Menge Acetaldehyd proportional ist.[2]

Es ist anzunehmen, daß die gleichzeitige Enteiweißung und Entzuckerung des Blutes mit Thoriumhydroxyd für alle übrigen Milchsäurebestimmungsmethoden verwendet werden kann.

Reagenzien: Das käufliche Thoriumsulfat entspricht nicht den Anforderungen für die Milchsäurebestimmung. Mit Schwefelsäure und Veratrol versetzt, gibt es sowohl im Leerwert als auch im enteiweißten und entzuckerten Blutfiltrat eine schmutziggrüne Farbe, die wohl auf geringe Verunreinigungen zurückzuführen ist. Zur Herstellung von absolut reinem Thoriumsulfat empfiehlt sich folgender Vorgang: 10 g Thorium-

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] *F. Rappaport* und *I. Reifer*: Microchim. Acta **1**, 220 (1937).

[2] *B. Mendel* und *I. Goldscheider*: Biochem. Ztschr. **164**, 164 (1925).

chlorid werden in zirka 100 ccm Wasser gelöst. Die klare Lösung wird mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis das gesamte Hydroxyd ausgefallen ist. Die darüberstehende Lösung muß alkalisch reagieren. Der Niederschlag wird durch eine Nutsche abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in wenig destilliertes Wasser eingetragen und mit 15 bis 20 ccm 50%iger Schwefelsäure (Schwefelsäure pro analysi acidi lactici) versetzt. Nachher wird auf zirka 200 ccm verdünnt, wobei das Thoriumsulfat in Lösung geht. Die Fällung mit Natronlauge wird noch einmal wiederholt, das Hydroxyd abgenutscht und in Schwefelsäure pro analysi acidi lactici und in Wasser aufgelöst. Nun wird in einer Porzellanschale die Lösung vorsichtig eingeengt (Volumen zirka 40 bis 45 ccm), wobei zirka 80% des Thoriums als Sulfat ausgeschieden werden. Der Niederschlag wird auf einer Nutsche von der Mutterlauge getrennt, einmal mit heißem Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Das so hergestellte Präparat ist frei von Verunreinigungen und eignet sich nun zur Bestimmung der Milchsäure.

1. 5%ige Thoriumsulfatlösung. 5 g Thoriumsulfat werden in einen 100 ccm fassenden Meßkolben gebracht und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Man bewirkt die Lösung des Salzes durch Stehenlassen (etwa 12 Stunden) im Eisschrank unter öfterem Umschütteln. Von etwa ungelöst gebliebenem Thoriumsulfat wird durch ein *Schleicher-Schüll*-Filter 595 abfiltriert. Die Thoriumsulfatlösung ist unbegrenzt haltbar.

2. $^1/_{10}$ n-Natronlauge.

3. Konzentrierte Schwefelsäure pro analysi acidi lactici.

4. Veratrollösung. 0,125 g Veratrol werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst.

Ausführung der Bestimmung: Die nötige Anzahl von Reagensgläsern (sog. Wassermann-Röhrchen: Länge = 65 mm, Durchmesser = 16 mm) wird mit je 0,9 ccm $^1/_{10}$ n-Natronlauge (2) beschickt. (Nach *Mendel-Goldscheider* müssen sämtliche Eprouvetten, die zur Bestimmung gebraucht werden, vorerst mit 3 bis 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure beschickt werden. In der Eprouvette wird die Schwefelsäure mit wenig Wasser verdünnt. Nach dem Abkühlen werden die Röhrchen gut ausgespült und getrocknet.) Mit einer Kapillarpipette werden 0,2 ccm Blut unter Einhaltung der üblichen analytischen Kautelen eingebracht. Nach zirka 30 Sekunden ist das Blut hämolysiert und nun werden 0,9 ccm der Thoriumsulfatlösung (2) zugesetzt. Die Röhrchen werden mit einer Kapillare gut durchgemischt und für 2 Minuten in ein heißes Wasserbad gestellt (zirka 80°). Sodann wird scharf abzentrifugiert und 0,5 ccm der klaren überstehenden Flüssigkeit werden in absolut reine und trockene Eprouvetten eingebracht. Unter Kühlen in Eiswasser und andauerndem Schütteln werden 3 ccm Schwefelsäure (3) zugesetzt. Dann werden die Röhrchen genau 4 Minuten lang im siedenden Wasserbad erhitzt, sofort für 2 Minuten

in Eiswasser gestellt und sodann mit 0,1 ccm Veratrollösung (4) versetzt. Die Röhrchen werden 25 Minuten bei Zimmertemperatur stehengelassen und nachher im *Autenrieth*-Kolorimeter verglichen.

Bezeichnung des Blutes	Milchsäure mg %	Testwert (nach *Mendel-Goldscheider*)
A	12	12
B	60	58
C	22	23
D	10	10

Berechnung: Die Milchsäuremenge in Milligrammprozent ausgedrückt wird an der Eichkurve des Kolorimeters direkt abgelesen.

Wir bestimmten die Milchsäure in Menschen-, Hunde- und Kaninchenblut. Zum Vergleich haben wir die Methode von *Mendel-Goldscheider* verwendet.

In Blut mit einem Zuckergehalt von über 200 mg% ist diese Methode nicht anwendbar. Weitere Versuche wegen einer Anwendung des hier angegebenen Prinzipes auf diabetisches Blut sind im Gange. Einige Beleganalysen sind in der obenstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache und rasche Methode zur Bestimmung der Milchsäure im Blute beschrieben, die auf gleichzeitige Entfernung des Eiweißes und des Zuckers mittels Thoriumhydrat aufgebaut ist. Die Milchsäure wird nach *Mendel-Goldscheider* in Acetaldehyd übergeführt und dieses mittels Veratrol kolorimetrisch bestimmt. Die Ablesung an der Eichkurve ergibt unmittelbar den gesuchten Wert.

Summary.

A simple and quick method for lactic acid determination in blood is described. It is based on simultaneous removal of protein and sugar by means of thorium hydroxide. By means of the method of *Mendel-Goldscheider*, lactic acid is converted to acetaldehyde which is determined colorimetrically with the help of veratrol. The value of the unknown can be read off the standard curve immediately.

Résumé.

Les auteurs décrivent und méthode à la fois simple et prompte pour le dosage de l'acide lactique dans le sang. Ils éliminent en même temps l'albumine et le sucre en ajoutant de l'oxyhydrate de thorium. L'acide lactique est transformé en aldéhyde acétique selon *Mendel-Goldscheider* et l'aldéhyde acétique est dosé colorimétriquement avec le vératrol. La courbe-étalon permet de lire immédiatement la valeur cherchée.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *O. von Fürth.*

Zur Methodik der Purinbestimmung in kleinen Mengen tierischer Gewebe.*[1]

Von

A. Peham.

(Eingegangen am 14. Juli 1937.)

Untersuchungen über das Verhältnis der freien Purin-Nucleotide und -Nucleoside zu den Gesamtpurinen in verschiedenen Organen und unter verschiedenen physiologischen Bedingungen, welche seit einiger Zeit über Veranlassung und unter Leitung von Prof. *Barrenscheen* durchgeführt wurden,[2] gaben Veranlassung, sich auch mit der Methodik der Purinbestimmung auseinanderzusetzen. Die Ergebnisse und Erfahrungen dieser Untersuchungsreihe sollen im folgenden kurz mitgeteilt werden.

1. Zur Methodik der Gesamtpurinbestimmung.

Es ist das Verdienst von *G. Schmidt*, in einer aus dem *Embden*schen Laboratorium erschienenen Arbeit[3] erstmals eine brauchbare Methodik zur Bestimmung des Gesamtpurins in kleinen Mengen tierischer Gewebe ausgearbeitet zu haben. Im Prinzip beruht die Bestimmung *Schmidt*s auf einer Hydrolyse des Gewebes in 2%iger Schwefelsäure durch 4 Stunden, Fällung der Eiweißkörper und Eiweißabbauprodukte mit Wolframsäure und Bestimmung der Purine nach Vertreibung des Ammoniaks nach dem Prinzip von *M. Krüger* und *J. Schmid* als Cuproverbindungen mit Kupfersulfat-Natriumbisulfit. Die *Schmidt*sche Methode ergab nun, auch bei Einhaltung der verbesserten Vorschriften, wie sie in der Arbeit von *H. v. Euler* und *G. Schmidt*[4] gegeben sind, selbst bei Verwendung sicher purinfreier Eiweißkörper (reines Casein *Hammarsten*, Ovalbumin und

---

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Ausgeführt mit Unterstützung der *Ella Sachs-Plotz*-Foundation.

[2] Vgl. die Untersuchungen von *G. Dell'Acqua*: Biochem. Ztschr. **280**, 403 (1935).

[3] Ztschr. physiol. Chem. **219**, 191 (1933).

[4] Ztschr. physiol. Chem. **223**, 217 (1934).

Gelatine) nicht unbeträchtliche Werte für Purin-N, so daß damit zu rechnen war, daß in der Methodik selbst, in erster Linie durch Adsorption an die Kupferfällung, Fehler mit eingeschleppt werden, die sich im Endresultat in einem Zuviel an gefundenem Purinstickstoff äußern müssen. Aus diesem Grunde wurde eine systematische Untersuchung der einzelnen Schritte der *Schmidt*schen Methodik begonnen. Inzwischen ist eine Arbeit von *S. Edlbacher* und *P. Jucker*[1] erschienen, welche, von einer anderen Fragestellung ausgehend, gleichfalls die Methodik der Purinbestimmung nach *Schmidt* einer Revision unterzogen hat. Da sich die Ergebnisse *Edlbachers* im wesentlichen mit den auch im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen decken, kann auf eine ausführliche Wiedergabe der diesbezüglichen Untersuchungen verzichtet werden. Nur auf einige im Laufe der Untersuchung zutage getretene Umstände soll hier kurz hingewiesen werden.

Hat man nicht frisches Gewebe zur Verfügung, sondern ist man genötigt, fixiertes Gewebe zu verarbeiten — in dem vorliegenden Falle handelte es sich um alkoholfixiertes Gewebe —, so erweist sich die Hydrolysenzeit von 4 Stunden als zu gering. Erst Ausdehnung der Hydrolyse auf 8 Stunden ergab hier halbwegs brauchbare Werte. Nach den Angaben *Edlbachers* bedingt zwar längere Ausdehnung der Hydrolyse Verluste an Purinstickstoff. Für frisches Gewebe können wir diese Angaben bestätigen; diese Verluste sind jedoch in keiner Weise so hoch, wie die bei unvollständiger Hydrolyse auftretenden.

Als Beispiel dienen nachfolgende Zahlen:

Spermien von Cancer pagurus. Material durch 10 Wochen mit 95%igem Alkohol konserviert.

Gesamtpurinstickstoff (Mittelwert):

4 Stunden Hydrolyse 88,3 mg%; 8 Stunden Hydrolyse 155,3 mg%.

Wie man sieht, werden bei normaler Hydrolyse bei diesem alkoholgehärteten Gewebe nur rund 60% des bei länger dauernder Hydrolyse in Erscheinung tretenden Gesamtpurin-N erfaßt.

Eine zweite Beobachtung betrifft die Verarbeitung purinreicher Organe. Bereits *Edlbacher* hat darauf hingewiesen, daß bei der Fällung der Purine nach *Schmidt* vielleicht auch mit geringeren Kupfermengen das Auslangen gefunden werden könnte (1 mg Purin-N verbindet sich nach *Edlbacher* mit 2 mg Kupfer). Es hat sich nun gezeigt, daß man wohl bei Muskel und purinarmen Organen mit der Kupfermenge für 1 g Organ, ohne Fehler zu machen, auf 1 ccm 1%iger Lösung von Kupfersulfat heruntergehen kann, gegenüber den von *Edlbacher* verwendeten 2,5 ccm 1%iger Lösung. Bei sehr purinreichen Organen, wie sie z. B. die Spermien

[1] Ztschr. physiol. Chem. **240**, 80 (1936).

von Fischen darstellen, ist aber vielfach diese Menge von Kupfersulfat nicht ausreichend. Der Purinniederschlag fällt nicht rötlichbraun aus, sondern grauweiß gallertig. Die Fällung ist in solchen Fällen vielfach nicht quantitativ. Es hat sich gezeigt, daß man in diesen Fällen vorteilhaft nicht mit der Kupfersulfatmenge hinaufgeht, sondern die Organmenge entsprechend vermindert, am günstigsten auf 0,1 bis 0,2 g Gewebe.

2. Die Bestimmung der freien Nucleotide, Nucleoside und freien Purine.

Als Grundlage zur Bestimmung der freien Nucleotide und Nucleoside sowie der freien Purine diente die Methode von *St. E. Kerr* und *M. E. Blish*,[1] die sich auf die von *S. J. Thannhauser* und *G. Czoniczer*[2] erstmals verwendete Fällbarkeit der Nucleotide durch Uranylacetat aufbaut. Im Prinzip beruht die Methode von *Kerr* und *Blish*, die von ihren Autoren zunächst nur für Muskel und Blut angegeben wurde, auf der Fällung der Nucleotide durch Uranylacetat, wobei zur besseren Abscheidung des Niederschlages eine Phosphatlösung zugesetzt wird. Nach Lösung des Uranniederschlages werden die Nucleotide hydrolysiert und im Hydrolysat nach Entfernung des Urans die Nucleotidpurine mit Kupferhydroxyd gefällt und die Purine von den anderen stickstoffhaltigen Bestandteilen durch die Kupferbisulfitmethode nach *Krüger* und *Schmid* abgetrennt und der Purin-N nach der Mikro-Kjeldahl-Methode bestimmt. In analoger Weise werden im Zentrifugat des Uranniederschlages nach Hydrolyse Nucleosidpurin und freies Purin bestimmt. Diese Methodik zeigt nun, namentlich bei Organen mit größerem Reststickstoffgehalt, sehr beträchtliche Fehler, die durchgehend zu zu hohen Werten führen. So konnte wiederholt festgestellt werden, daß die Summe: freier Nucleotid-N + Nucleosid-N + freier Purin-N höher ausfiel als die Werte der Gesamtpurinbestimmung. Es war naheliegend, die Fehlerquelle dafür in einer auch durch Umfällen nicht zu beseitigenden Adsorption anderer stickstoffhaltiger, nicht den Purinen angehöriger Bestandteile zu suchen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Modellversuchen durchgeführt, die schließlich zu einer brauchbaren Abänderung des Verfahrens von *Kerr* und *Blish* auch für andere Organe geführt haben.

a) Einfluß des Phosphatzusatzes.

Nach *Kerr* und *Blish* wird der neutralisierte Trichloressigsäureextrakt von Blut bzw. Muskulatur mit 1 bzw. 1,5 ccm einer gesättigten Uranylacetatlösung und 2 Tropfen einer 30%igen Lösung von Dinatriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$) auf je 10 ccm Filtrat versetzt. Der voluminös ausfallende Niederschlag von Uranylphosphat und der Uranverbindung der

[1] *St. E. Kerr* und *M. E. Blish*: Journ. biol. Chemistry **98**, 193 (1932).
[2] Ztschr. physiol. Chem. **110**, 307 (1920).

Nucleotide adsorbiert nun massenhaft auch Nicht-Purin-N, selbst aus nucleotidfreien Lösungen, der nicht restlos zu entfernen ist. Aus einer Lösung entsprechend 0,35 mg Alanin-N, 0,303 mg Kreatin-N und 0,413 mg Ammonsulfat-N wurde so bei Verwendung von nur 1 Tropfen Phosphat 0,014 mg, d. i. 1,3% des vorhandenen Stickstoffes, an den Urannieder-schlag adsorbiert. Besser als dieser Versuch zeigt nachstehender Versuch die Bedeutung des zugesetzten Phosphats.

In den Ansätzen (10 ccm):

0,3328 mg Nucleotid-N (aus zugesetzter Adenosintriphosphorsäure),
1,3667 mg Nucleosid-N (entsprechend 2,278 mg Adenosin, 0,894 mg Adenin und 1,00 mg Harnsäure),
ferner 0,642 mg Nicht-Purin-N (entsprechend 0,350 mg Alanin-N, 0,095 mg Kreatin-N, 0,197 mg $(NH_4)_2SO_4$-N);

Mit Phosphatzusatz gefunden nach *Kerr* und *Blish*:	Fehler absolut	Fehler in %
Nucleotid-N 0,3940 mg	+ 0,0612 mg	+ 18,4
Ohne Phosphatzusatz gefunden nach *Kerr* und *Blish*:	**Fehler absolut**	**Fehler in %**
Nucleotid-N 0,3136 mg	— 0,0192 mg	— 5,8

Der Versuch, bei dem die Menge Nicht-Purin-N rund das Doppelte des Nucleotid-N beträgt, ein Verhältnis, das unter den Bedingungen im Organismus kaum so günstig gefunden wird, ergibt, daß bei Verwendung des Phosphatzusatzes nach *Kerr* und *Blish* um mehr als 18% zu hohe Werte für den Nucleotid-N gefunden werden. Aus diesem Grund wurde von einem Zusatz von Phosphat bei der Fällung der Nucleotide mit Uranylacetat gänzlich abgesehen. Damit ist es aber auch möglich, die Menge Uranylacetat, die zur Fällung der Nucleotide verwendet wird, herabzusetzen. Man wird in der Regel mit 1 ccm gesättigter Uranylacetatlösung auf das 1 g Gewebe entsprechende Trichloressigsäurefiltrat auskommen; nur in seltenen Fällen ist man genötigt, entsprechend der Vorschrift von *Kerr* und *Blish* noch etwas Uranylacetat zur Herstellung eines Überschusses (kenntlich an der Gelbfärbung der überstehenden Flüssigkeit) zuzusetzen. Bei der Verarbeitung des Blutplasmas, dessen Nucleotidgehalt äußerst niedrig liegt, erweist sich ein Zusatz von Phosphat als notwendig. Bei allen übrigen Organen, bei denen auch der Gehalt an anorganischem Phosphat durchwegs höher liegt als im Blutplasma, erübrigt sich dieser Phosphatzusatz.

b) Bedeutung der Konzentration des Kupfersulfats.

Von *Kerr* und *Blish* wird zur Trennung der Cu-Purine mit 1 ccm 20%iger $CuSO_4$-Lösung gefällt. Diese hohe Konzentration an Kupfer-

sulfat bedingt nun ebenfalls eine beträchtliche Fehlerquelle. In Modellversuchen, welche keinen Purinzusatz enthielten, wurden so von rund 1 mg Nicht-Purin-N bei der Fällung der Nucleotide Mengen von 0,014 bis 0,028 mg N an den Kupferniederschlag adsorbiert. Aus diesem Grunde und gestützt auf die bei der Gesamtpurinbestimmung gemachte Erfahrung wurde nun in einer Versuchsreihe systematisch untersucht, wieweit man mit der $CuSO_4$-Konzentration heruntergehen kann, um noch brauchbare Werte zu finden. Als Beleg diene nachstehende Versuchsreihe, in der eine Lösung von Adenosintriphosphorsäure als Nucleotid und jeweils differente Einwaagen von Adenin und Adenosin verwendet wurden.

Die Nucleotidfällung erfolgte durchgehend ohne Phosphatzusatz.

Fällung mit 1 ccm 10%iger $CuSO_4$-Lösung:

a) Im Ansatz 0,1876 mg Nucleotid-N (aus Adenosintriphosphorsäure), ferner 1,193 mg Adenin und 3,692 mg Adenosin (entsprechend 1,8764 mg N).

Nucleotid-N gefunden 0,1960 mg, Fehler abs. + 0,0084 mg, in % + 4,5
Nucleosid-N „ 1,8704 „ „ „ — 0,0060 „ „ „ — 0,3

b) 0,1876 mg Nucleotid-N (wie oben), ferner 3,233 mg Adenin und 1,949 mg Adenosin (entsprechend 2,4921 mg N).

Nucleotid-N gefunden 0,1932 mg, Fehler abs. + 0,0056 mg, in % + 2,8
Nucleosid-N „ 2,4976 „ „ „ + 0,0055 „ „ „ + 0,2

Fällung mit 1 ccm 5%iger $CuSO_4$-Lösung:

a) 0,1876 mg Nucleotid-N, 2,534 mg Adenin, 2,156 mg Adenosin (entsprechend 2,027 mg Nucleosid-N und Purin-N).

Nucleotid-N gefunden 0,1904 mg, Fehler abs. + 0,0028 mg, in % + 1,4
Nucleosid-N „ 1,9600 „ „ „ — 0,0670 „ „ „ — 3,3

b) 0,1876 mg Nucleotid-N, 1,162 mg Adenin, 2,156 mg Adenosin (entsprechend 1,4912 mg N).

Nucleotid-N gefunden 0,1960 mg, Fehler abs. + 0,0084 mg, in % + 4,4
Nucleosid-N „ 1,2460 „ „ „ — 0,2452 „ „ „ — 16,4

Fällung mit 1 ccm 1%iger $CuSO_4$-Lösung:

a) 0,1876 mg Nucleotid-N, 1,593 mg Adenin, 4,394 mg Adenosin (entsprechend 1,4912 mg N).

Nucleotid-N gefunden 0,1876 mg, Fehler abs. ± 0 mg, in % ± 0.

b) 0,1876 mg Nucleotid-N, 0,980 mg Adenin, 2,869 mg Adenosin (entsprechend 1,547 mg N).

Nucleotid-N gefunden 0,1904 mg, Fehler abs. + 0,0028 mg, in % + 1,4
Nucleosid-N „ 0,8204 „ „ „ — 0,7266 „ „ „ — 46,9

Wie man sieht, reicht eine 10%ige Kupfersulfatlösung für die Fällung auch so extrem hoher Mengen von Purinstickstoff, wie sie hier absichtlich verwendet wurden, vollkommen aus. Die 5%ige $CuSO_4$-Lösung genügt wohl noch, den Nucleotid-N quantitativ zu fällen, nicht aber den Nucleosid-N. Die 1%ige Lösung versagt bei den extrem hohen Werten für den Nucleosid-Purinstickstoff, wie sie in dem Versuch gewählt wurden, bereits vollständig, während der Nucleotid-N noch immer restlos erfaßt wird.

Wesentlich anders liegen die Bedingungen, wenn neben den Purinderivaten noch andere stickstoffhaltige physiologische Bestandteile, wie Aminosäuren, Harnstoff und Ammonsalze, vorliegen. In solchen Fällen kann bei besonders hohem Gehalt an Aminosäuren bei Zusatz verdünnterer Kupfersulfatlösung jegliche Fällung durch Kupfer ausbleiben, da das Kupfer durch die Aminosäuren in komplexer Lösung gehalten wird. Dies zeigt eindeutig nachstehende Versuchsreihe:

In den Ansätzen (10 ccm) je 0,2632 mg Adenosintriphosphorsäure-N, ferner 0,3808 mg Adenin-N, 0,3276 mg Adenosin-N, 0,3376 mg Harnsäure-N (zusammen 1,046 mg Nucleosid-N und Purin-N), ferner 1,902 mg Glykokoll-N, 6,263 mg Harnstoff-N, 2,050 mg Asparagin-N, 0,835 mg $(NH_4)_2SO_4$-N und 2,059 mg Kreatin-N.

Bei der UO_2-Fällung kein Phosphatzusatz.

Fällung mit 1 ccm 10%iger $CuSO_4$-Lösung:

Nucleotid-N gefunden 0,2604 mg, Fehler abs. — 0,0028 mg, in % — 1,0
Nucleosid- u.
freier Purin-N „ 1,0458 „ „ „ — 0,0002 „ „ % ± 0

Fällung mit 1 ccm 5%iger $CuSO_4$-Lösung:

Nucleotid-N gefunden 0,2376 mg, Fehler abs. — 0,0256 mg, in % — 9,7
Nucleosid- u. freier Purin-N: keine Fällung.

Fällung mit 1 ccm 1%iger $CuSO_4$-Lösung:

Nucleotid-N gefunden 0,2184 mg, Fehler abs. — 0,0448 mg, in % — 17,0
Nucleosid-N keine Fällung.

Aus diesen Erkenntnissen hat sich folgende Modifikation der Bestimmung der Nucleotide, Nucleoside und freien Purine ergeben. Das im Verhältnis 1 : 10 erhaltene Trichloressigsäurefiltrat wird nach Neutralisation mit 4%iger Natronlauge auf je 10 ccm Filtrat mit 1 ccm gesättigter Uranyllösung versetzt. Nur im Falle der Verarbeitung von Blutplasma erweist sich ein Phosphatzusatz als notwendig; es genügt aber hier *ein* Tropfen der 30%igen Phosphatlösung von *St. E. Kerr* und *M. E. Blish*. Die weitere Verarbeitung schließt sich an die von *Kerr* und *Blish* gegebenen Vor-

schriften an. Die Fällung der Purine erfolgt sowohl für das Nucleotidpurin wie für das Nucleosidpurin unter Verwendung von 1 ccm 10%iger $CuSO_4$-Lösung.

3. Bestimmung von Nucleinsäurepurin, freiem Nucleotid, Nucleosid und freien Purinen nebeneinander.

Nach den bisher üblichen Methoden sind für die Bestimmung der Gesamtpurine sowie der freien Nucleotide, Nucleoside und freien Purine zwei getrennte Gewebsproben nötig. Da derartige Bestimmungen in der Regel als Doppelbestimmungen, wenn nicht dreifach, angesetzt werden müssen — durch das im Laufe der Bestimmung notwendige wiederholte Zentrifugieren ist schon hier mit Verlusten zu rechnen —, so bedeutet das auch bei den geringen in Arbeit genommenen absoluten Mengen von rund 1 g immerhin eine beträchtliche Menge von Gewebe, die bei Verwendung kleinerer Versuchstiere kaum zu erhalten ist. Im nachstehenden soll über Versuche berichtet werden, die es ermöglichen sollen, diese Bestimmungen an ein und demselben Gewebe nebeneinander durchzuführen. Dabei wurde von der Erwägung ausgegangen, daß es möglich sein müßte, bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln das Nucleinsäurepurin nach Extraktion der löslichen Purine zu bestimmen.

Zu den Versuchen wurde die quergestreifte Muskulatur des Meerschweinchens herangezogen, die unter flüssiger Luft verrieben und in eisgekühlte 10%ige Trichloressigsäure eingetragen wurde. Nach Feststellung des Gewichtes wurde jeweils soviel Trichloressigsäure zugesetzt, daß das Verhältnis Muskulatur : Trichloressigsäure = 1 : 10 betrug. Nach zweistündiger Extraktion im Eisschrank wurden Flüssigkeit und Niederschlag quantitativ in Zentrifugierröhrchen übergeführt und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde möglichst quantitativ abgegossen und der Eiweißniederschlag noch dreimal mit je 5 ccm 5%iger Trichloressigsäure auf 1 g Gewebe nachgewaschen und die Waschwässer mit dem ersten Zentrifugat vereinigt. Zentrifugat und Waschwässer dienten zur Bestimmung der freien Nucleotide, Nucleoside und freien Purine. Die Nucleinsäurepurinbestimmung wurde nach der von *Edlbacher* modifizierten *Schmidt*schen Methode in den Trichloressigsäureniederschlägen durchgeführt, die zu diesem Zweck mit der zur Hydrolyse notwendigen 2%igen (Gewichtsprozent) Schwefelsäure aus den Zentrifugiergläsern in die Erlenmeyerkölbchen übergeführt wurden. Die Bestimmung erfolgte in der üblichen Weise, nur zeigte es sich, daß eine etwas länger dauernde Hydrolyse (5 bis 6 Stunden) gegenüber den sonst üblichen 4 Stunden empfehlenswert ist. Parallel damit wurde die Gesamtpurinbestimmung durchgeführt. Die Brauchbarkeit der Methodik für Muskulatur zeigt nachstehendes Versuchsergebnis:

	Nucleotid-N	Nucleosid-N und Purin-N	Nucleinsäure-N
a)	51,3[1] mg%	11,7[1] mg%	15,8[1] mg%
b)	53,4[1] mg%	11,7[1] mg%	13,5[1] mg%

Summe des Gesamtpurin-N a) 78,8 mg% Gesamtpurin-N direkt
b) 78,6 mg% 76,4[1] mg%

Die durch Addition berechnete Menge Gesamtpurin stimmt mit der direkt ermittelten Menge innerhalb der Fehlergrenze von 3%, die man dieser Methode zubilligen muß, einwandfrei überein. Weitere Versuche müssen zeigen, ob die Methodik auch für andere Gewebe zu entsprechenden Resultaten führt.

Zusammenfassung.

1. Die Methode der Gesamtpurinbestimmung in kleinen Mengen tierischer Gewebe nach *G. Schmidt* wird einer Prüfung unterzogen. Die von *S. Edlbacher* und *P. Jucker* eingeführten Modifikationen können nach eigenen unabhängig davon gemachten Erfahrungen voll und ganz bestätigt werden. Bei alkoholfixiertem Gewebe muß jedoch die Hydrolysendauer um das Doppelte verlängert werden, um brauchbare Werte zu erhalten. Bei sehr purinreichen Organen empfiehlt es sich, mit den zur Verarbeitung gelangenden Filtratmengen auf die 0,1 bis 0,2 g Gewebe entsprechenden Mengen herunterzugehen.

2. Die von *St. E. Kerr* und *M. E. Blish* für Blut und Muskulatur ausgearbeitete Methodik zur Bestimmung freier Nucleotide und Nucleoside ergibt bei anderen Geweben vielfach zu hohe Werte. Die Ursache dafür liegt in einer Adsorption anderer N-haltiger Bestandteile an die diversen Niederschläge. Im speziellen konnte der Einfluß von Phosphatzusatz bei der Uranfällung der Nucleotide und die Bedeutung einer zu hohen Kupferkonzentration bei der Fällung der Purine mittels Kupferhydroxyd nachgewiesen werden. Auf Grund dieser Erfahrung wird eine Modifikation der *Kerr*- und *Blish*schen Methode vorgeschlagen, welche diese Fehler nach Tunlichkeit vermeidet.

3. Es wird eine Methodik angegeben, die es ermöglicht, Nucleinsäurepurin, freies Nucleotid, Nucleosid und Purin nebeneinander in der gleichen Gewebsportion zu bestimmen.

Summary.

1. *G. Schmidt*'s method of total purine determination in small quantities of animal tissues is subjected to a critical examination. The value of the modifications suggested by *S. Edlbacher* and *P. Jucker* can be confirmed to a full extent by experiences which the author gathered, independently of these investigators. When, however, tissues fixed by means of alcohol are

[1] Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

taken for analysis the hydrolysis has to be extended for twice the time than usual in order to get reliable results. When organs very rich in purines have to be analysed it is recommended to reduce the quantities of filtrate used for analysis to volumes corresponding to 0,1—0,2 g. of tissue.

2. The technique developed by *St. E. Kerr* and *M. E. Blish* for the determination of free nucleotides and nucleosides in blood and musculature often gives too high results with other tissues. This is due to the fact that other constituents containing nitrogen are adsorbed by the various precipitates. The author was able to prove, in particular, that phosphate added has an influence on the precipitation of nucleotides by uranium salts and that too high a concentration of copper salts is of importance for the precipitation of purines by means of copper hydroxide. According to this experience a modification of the *Kerr* and *Blish* method is suggested by which the errors mentioned are avoided as far as possible.

3. A technique is given by means of which 1. purine derived from nucleinic acid, 2. free nucleotide, 3. nucleoside, and 4. purine can be determined in the presence of each other and in the same portion of tissue.

Résumé.

1° La méthode du dosage complet des purines dans de petites quantités de tissus d'animaux selon *G. Schmidt* fut examiné. L'auteur put prouver par ses propres expériences l'aptitude des modifications de cette méthode, proposées par *S. Edlbacher* et *P. Jucker*. Mais si le tissu est fixé à l'alcool, il faut prolonger la durée de l'hydrolyse, pour avoir des résultats utilisables. Si les organes sont très riches en purines, il est pratique de réduire les produits filtrés, employés à l'analyse, aux quantités, correspondant à 0,1—0,2 g. de tissu.

2° La méthode élaborée par *St. E. Kerr* et *E. M. Blish* pour déterminer les nucléotides libres, ainsi que les nucléosides dans le sang et les muscles, donne souvent des résultats trop hauts, si on fait l'analyse d'autres tissus, où très souvent d'autres composants azoteux sont adsorbés par les précipités divers. L'auteur prouva l'influance qu'a l'addition de phosphate sur la précipitation des nucléotides avec l'urane, ainsi que l'influence d'une trop grande concentration de cuivre sur la précipitation des purines avec l'hydroxyde de cuivre. Pour éviter toutes ces fautes, l'auteur propose une modification de la méthode de *Kerr* et *Blish*.

3° L'auteur indique une méthode, pour doser la purine dans l'acide nucléinique, la nucléotide libre, la nucléoside et la purine, l'une à côté de l'autre dans la même portion de tissu.

Laboratoire de Chimie physiologique, Institut *Léon Fredericq*, Liège.
Directeur: Prof. *M. Florkin*.

Microdosage Photométrique de l'Allantoïne.

Par

Gh. Bosson.

(Eingegangen am 17. Juli 1937.)

Dans l'étude du métabolisme azoté, on est amené à doser de faibles quantités d'allantoïne, non seulement dans le sang et dans l'urine, mais aussi dans des solutions pures d'allantoïne.

R. Fosse et ses collaborateurs[1] ont établi une méthode de dosage de petites quantités d'allantoïne basée sur la transformation de ce corps en acide allantoïque, sous l'action de l'uréase de Soja (en présence de cyanure pour inhiber l'uricase). L'acide allantoïque est ensuite hydrolysé par un acide en urée et en acide glyoxylique. Ce dernier, traité par le réactif de *Schryver* (chlorhydrate de phénylhydrazine, HCl fumant et ferricyanure de potassium) fournit une coloration rouge intense qu'on peut mesurer au spectrophotomètre.

Nous avons essayé d'adapter la méthode de *Fosse* au dosage photométrique de l'allantoïne; les solutions que nous avons obtenues présentaient toujours un trouble et même parfois un véritable précipité, ce qui rendait impossible la mesure au photomètre.

Nous avons alors adopté la microméthode de *H. Borsook*[2], légèrement modifiée. Le principe est le même que dans la méthode de *Fosse*, mais les conditions sont différentes et beaucoup plus précises.

Description de la méthode.

Nous avons utilisé les réactifs indiqués par *H. Borsook*. Dans des tubes à réaction, à fond plat, pourvus de bouchons rodés pleins, longs de 10 cm. et dont la section a un diamètre de 1,5 cm., on introduit 10 mg. d'uréase préparée suivant la méthode de *D. D. van Slyke* et *G. E. Cullen*.[3] On y ajoute 0,5 c. c.

[1] *R. Fosse, A. Brunel* et *P. E. Thomas*: Compt. rend. Acad. des Sciences. Paris **192**, 1615 (1931).

[2] Journ. biol. Chemistry **110**, 490 (1935).

[3] *D. D. van Slyke* and *J. P. Peters*: Quantitative Clinical Chemistry. Methods, 545. London 1931.

du mélange carbonate-bicarbonate-cyanure, 2 c. c. du liquide à analyser et une goutte de chloroforme; on mélange et on abandonne une nuit dans l'étuve à 37°. Le lendemain, on prélève 2 c. c. du liquide contenant l'uréase, on les introduit dans des tubes secs. On ajoute, dans chaque tube, 0,2 c. c. d'acide trichloracétique à 20%, 0,1 c. c. de tungstate sodique à 2%, on mélange convenablement, puis on introduit encore 0,1 c. c. d'$H_2SO_4N/15$. On place tous les tubes dans un bain d'eau à la température ordinaire, on chauffe rapidement à 90°, on maintient les tubes à cette température exactement pendant 5′, on les refroidit 2′ dans l'eau glacée. On traite alors un tube à la fois jusqu'à la fin de l'opération.

On ne peut pas, en effet, ajouter le chlorhydrate de phénylhydrazine simultanément dans tous les tubes, car on remarque que l'intensité de la coloration finale obtenue pour une même solution d'allantoïne est d'autant plus faible que le temps qui s'écoule entre l'addition du réactif et la mesure au photomètre est plus long.

Exemple: Pour une solution à 40 mg. d'allantoïne/1, si on fait la mesure:

40′ après l'addition du réactif, l'extinction mesurée est égale à 1,01,
80′ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0,86,
120′ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ 0,64.

Pour que l'intensité de la coloration soit proportionnelle à la concentration en allantoïne de la solution, il faut donc que le temps qui sépare la mesure de l'addition du chlorhydrate de phénylhydrazine, soit à peu près le même pour tous les tubes.

On ajoute au premier tube 0,3 c. c. de chlorhydrate de phénylhydrazine, on mélange, puis on place le tube pendant 5′ dans un bain d'eau maintenu à la température de 60°, on refroidit 2′ dans l'eau glacée.

Au lieu de centrifuger la solution pour séparer les protéines précipitées et coagulées, nous préférons prélever le liquide au moyen d'une pipette de 2 c. c. à laquelle nous avons attaché une baguette filtrante B_1 (de la Berliner Porzellan Manuf.); on peut aspirer à la trompe à eau et l'opération se fait très rapidement.

On introduit le liquide ainsi filtré dans un tube sec qu'on bouche et qu'on place dans un mélange de carboglace et d'alcool dans lequel on a préalablement refroidi de l'HCl fumant. Après avoir laissé le tube 10′ dans ce mélange, on y laisse couler 1,5 c. c. d'HCl fumant; on inverse le tube jusqu'à ce que le glaçon soit entièrement fondu. On ajoute alors 0,2 c. c. de ferricyanure de potassium et on mélange. On abandonne le tube pendant 5′ dans un mélange glace-sel à —15, —20°, puis on le place 5′ dans un bain d'eau à la température ordinaire. On verse le liquide coloré dans un ballon jaugé de 10 c. c., on complète au volume au moyen d'eau distillée;

on bouche le ballon, on mélange et on fait la mesure au photomètre de Pulfrich, 10′ exactement après avoir retiré le tube du mélange glace-sel. On joint à la série des solutions à examiner deux solutions-étalons d'allantoïne qu'on traite de la même manière.

Etude photométrique des solutions colorées obtenues par ce procédé à partir de solutions de concentration connue.

En traitant, comme il vient d'être décrit, 2 c. c. d'une solution-étalon contenant 30 mg. d'allantoïne par litre, on obtient la courbe photométrique représentée dans le figure 1 (liquide témoin : eau distillée, épaisseur : 20 mm.). Le filtre spectral convenable est le filtre S 53.

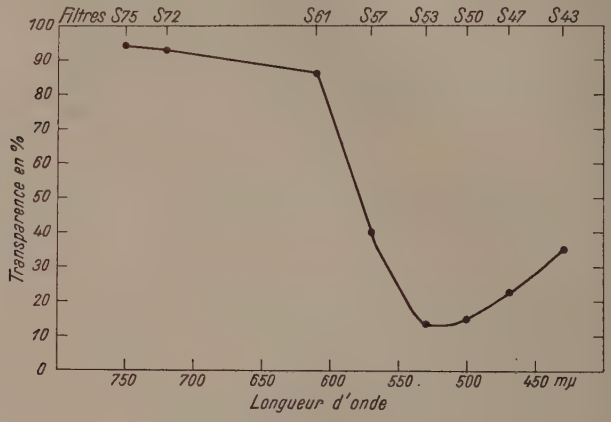


Figure 1.

Le mélange des réactifs, même en l'absence d'allantoïne, donne naissance à une coloration. De plus, par suite de légères différences de traitement, une même solution-étalon d'allantoïne, traitée à différentes reprises selon les indications données plus haut, ne fournit pas les mêmes valeurs pour l'extinction.

Cependant, pour chaque série de tubes traités simultanément jusqu'à l'addition du chlorhydrate de phénylhydrazine et traités par les mêmes réactifs (chlorhydrate de phénylhydrazine et ferricyanure de K) les valeurs des extinctions mesurées (pour des concentrations comprises entre 5 et 50 mg. par litre) se trouvent sur une même droite ne passant pas par l'origine et formant avec l'axe des abscisses un angle variable d'une série à l'autre.

Nous avons ainsi obtenu dans 3 groupes d'essais, les résultats suivants (représentés dans la figure 2):

Concentration en allantoïne des solutions en mg./l	Extinctions mesurées (Moyenne de 5 mesures)		
	I.	II.	III
50	1,22	1,17	1,225
40	1,015	0,975	1,01
30	0,80	0,77	0,80
20	0,55	0,525	0,58
15	—	0,4125	0,48
10	0,3625	0,32	0,3975
5	0,25	0,2235	0,285

Il n'est donc pas possible d'établir une courbe de référence valable pour toutes les expériences. C'est pourquoi il faut joindre aux tubes de chaque série de déterminations, deux tubes dont l'un contiendra 2 c. c. d'une solution à 50 mg./l et l'autre 2 c. c. d'une solution à 5 mg./l d'allantoïne. On pourra ainsi, dans chaque cas, établir la position de la droite réunissant les différentes valeurs de l'extinction pour les différentes concentrations.

Les solutions de chlorhydrate de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium doivent être renouvelées au bout de 3 heures sinon le blanc varie; il faut alors recommencer une série de déterminations.

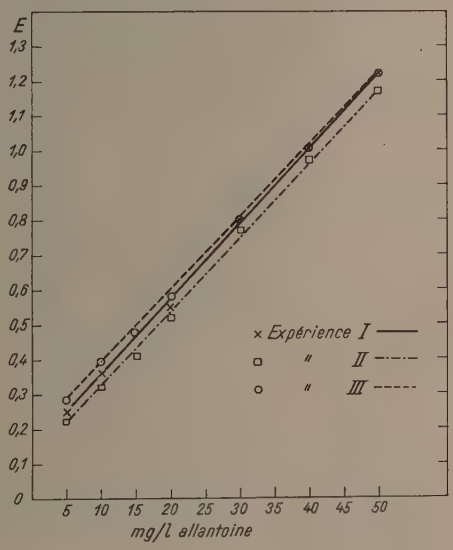


Figure 2.

Calcul de la concentration d'une solution inconnue à partir de l'extinction mesurée.

Soit E_5 l'extinction mesurée pour la solution-étalon à 5 mg./l d'allant.
Soit E_{50} l'extinction mesurée pour la solution-étalon à 50 mg./l d'allant.
Soit E_x l'extinction mesurée pour la solution inconnue.

Pour obtenir la valeur de l'extinction E_1 correspondant à une concentration d'1 mg./l d'allantoïne, il faut soustraire E_5 de E_{50} et diviser la différence par 45.

La différence entre E_5 et $5\,E_1$ donne la valeur du blanc pour la série considérée.

Il faut alors retrancher le blanc de E_x, puis diviser le reste par E_1 le quotient représente le nombre de mg. d'allantoïne contenus dans un litre de la solution à analyser.

Contrôles: Pour contrôler cette méthode, on a préparé des solutions de concentration connue, contenant respectivement par litre 50, 40, 30, 20, 15, 10 et 5 mg. d'allantoïne. On a calculé les concentrations comme il est indiqué ci-dessus.

Résultats obtenus:

	Concentration réelle en mg./l	Concentration calculée en mg./l	Erreur relative en %
I.	40	40,55	+ 1,37
	30	30,62	+ 2,06
	20	19,08	— 4,6
	10	10,42	+ 4,20
II.	40	40,83	+ 2,07
	30	31,02	+ 3,40
	20	19,38	— 3,10
	15	14,35	— 4,33
	10	9,59	— 4,10
III.	40	39,67	— 0,825
	30	29,64	— 1,20
	20	19,11	— 4,45
	15	14,35	— 4,33
	10	10,39	+ 3,90

L'erreur ne dépasse donc jamais $\pm 5\%$.

Nous avons essayé d'appliquer cette méthode à la détermination quantitative de l'allantoïne dans l'urine humaine, dans l'urine de la Tortue *Emys leprosa*, dans l'urine d'Anodonte (prélevée dans l'organe de Bojanus) et dans le liquide amniotique de la femme (prélevé par ponction abdominale).

Nous avons obtenu une réaction négative pour l'urine d'Anodonte.

La réaction a été positive pour l'urine humaine, l'urine de Tortue et le liquide amniotique, mais dans ces trois derniers cas, nous avons observé l'apparition d'un précipité lors du refroidissement du liquide dans le mélange glace-sel, ce qui a rendu impossible le dosage de l'allantoïne.

Les résultats obtenus pour l'urine de Tortue et pour le liquide amniotique chez la femme sont en contradiction avec les observations de *F. H. Wiley* et *H. B. Lewis*[1] pour l'urine d'une tortue et avec celles de *W. Wie-*

[1] Amer. Journ. Physiol. **81**, 695 (1927).

chowski[1] pour le liquide amniotique. Nous croyons pouvoir attribuer ces divergences, dans les deux cas, au manque de sensibilité des méthodes utilisées par les auteurs (*Wiley* et *Lewis*: méthode de *Christman*[2] permettant de doser des quantités d'allantoïne voisines de 225 mg. par litre; méthode de *W. Wiechowski*[3] nécessitant l'emploi d'échantillons contenant au moins 3,5 mg. d'allantoïne c. à. d., dans le cas du liquide amniotique, au moins un litre).

Résumé.

Le procédé photométrique décrit permet le dosage à $\pm 5\%$ près de l'allantoïne en solution pure dans un échantillon de 2 c. c. au maximum contenant de 10 à 100 γ.

Zusammenfassung.

Es wird ein photometrisches Verfahren für die quantitative Bestimmung von Allantoin in reinen Lösungen beschrieben. Zu einer Bestimmung sind höchstens 2 ccm mit einem Gehalt von 10 bis 100 γ Allantoin erforderlich. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 5\%$.

Summary.

A photometric procedure is described for the determination of allantoin in pure solutions. A sample of 2 ccm, at most, containing 10—100 γ allantoin is required for one determination. The limit of error is $\pm 5\%$.

[1] Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **60**, 185 (1909).
[2] *A. Christman*: Journ. biol. Chemistry **70**, 173 (1926).
[3] Beitr. chem. Physiol. Pathol. **11**, 109 (1908).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien XVI,
Vorstand: Prof. Dr. *F. Feigl.*

Über die katalytische Wirkung von Gold bei der Reduktion von Silbersalzen.*

Von

P. Krumholz und **H. Watzek.**

(Eingegangen am 29. Juli 1937.)

Die Katalysenforschung besitzt seit jeher das besondere Interesse des Chemikers, neuerdings auch des Mikrochemikers: es liegt ja im Wesen der katalytischen Wirkung, daß kleine und kleinste Substanzmengen chemische Umsetzungen in beträchtlichem Ausmaß auszulösen oder zu beschleunigen vermögen. Hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit stehen allerdings rein chemische Katalysenreaktionen den Katalysen in biologischen Systemen zumeist beträchtlich nach. Im nachfolgenden soll nun über eine Katalysenreaktion berichtet werden, deren Empfindlichkeit jener der höchstempfindlichen Biokatalysen zumindest gleichkommt.

In letzterer Zeit ist insbesonders von *F. Feigl*[1] und seinen Schülern an mehreren Beispielen dargelegt worden, daß Reduktionen von Schwermetallsalzen oft schon durch Spuren edlerer Metallsalze ausgelöst oder beschleunigt werden können. Übereinstimmend mit diesen Befunden konnte festgestellt werden, daß die Reduktion von Silbersalzen mit Ferrosalzen, Hydrochinon usw. durch Goldsalze wesentlich beschleunigt wird.

Zur näheren Untersuchung der katalytischen Wirkung von Goldsalzen erwies sich die Umsetzung zwischen Silbernitrat und Ferrosulfat in saurer Lösung als am besten geeignet. Diese Reaktion bildete schon wiederholt den Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen sowohl hinsichtlich ihrer eindeutig definierten Gleichgewichtslage als auch hinsichtlich der nicht exakt meßbaren Kinetik. Was letztere betrifft haben *D. Roberts* und *F. G. Soper*[2] festgestellt, daß die Reaktion einen typisch autokatalytischen Charakter besitzt, indem nach einer längeren Induktions-

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig 1935. S. 59.

[2] Journ. chem. Soc. (1932) 2004.

periode die Geschwindigkeit der Silberabscheidung exponentiell zunimmt. Durch Hinzufügen von Silberkeimen in Form kolloidaler Silberlösungen kann die Induktionsperiode wesentlich herabgesetzt werden.

Um die katalytische Wirkung von Goldsalzen auf die genannte Umsetzung genauer verfolgen zu können, mußten zunächst die Bedingungen der goldfreien Reaktion eindeutig festgelegt werden.

Es ist bekannt, daß die Reduktion von Silbersalzen mit Ferrosulfat durch Komplexbildner für Ferriionen wie Fluoride und Phosphate beschleunigt wird.[1] Dementsprechend wurde gefunden, daß die Reaktion durch Zusatz von Ferrisalzen gehemmt wird. Da nun Ferrosalzlösungen beim Stehen an der Luft eine Oxydation erleiden, wurde zwecks Erzielung definierter Bedingungen 1% Ferrisalz zugesetzt.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß die genannte Reaktion im Tageslicht wesentlich rascher verläuft als im Dunkeln; da künstliches Licht die Reaktion nicht merklich beeinflußt, wurden die Versuche stets bei diesem (40-Watt-Lampe in zirka 50 cm Entfernung) durchgeführt. Bemerkenswert ist, daß die Teilchengröße des im Sonnenlicht abgeschiedenen Silbers wesentlich geringer ist, was auf eine Erhöhung der Keimbildungsgeschwindigkeit durch Belichtung hinweist.

Schließlich mußte, um einen reproduzierbaren Verlauf der Reaktion zu erzielen, darauf geachtet werden, daß die verwendete Silberlösung tunlichst frei von Gold und präformierten Silberkeimen sei. Es wurden $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösungen mit 1% Aktivkohle[2] versetzt und unter öfterem Schütteln eine Woche stehengelassen. Die Lösungen wurden aus der Vorratsflasche mit Hilfe eines mit einer Sinterplatte versehenen Heberrohres entnommen.

Die Azidität der Lösungen scheint zumindest in stärker saurem Bereich keinen wesentlichen Einfluß auf die Umsetzung zu besitzen, desgleichen die Temperatur. Die Versuche wurden stets in zirka 0,3 n-schwefelsaurer Lösung bei einer Zimmertemperatur von zirka 25° durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Jenaer Reagensgläser, die vor jeder Verwendung 24 Stunden mit konz. Salpetersäure und hierauf 10 Minuten mit heißer Chromschwefelsäure gewaschen wurden. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser wurde in der Apparatur nach *F. Rappaport*[3] bereitet.

Orientierende Versuche ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl mit Erhöhung der Silber- als auch der Ferroionenkonzentration

---

[1] *R. Peters*: Ztschr. phys. Chem. **26**, 236 (1898).

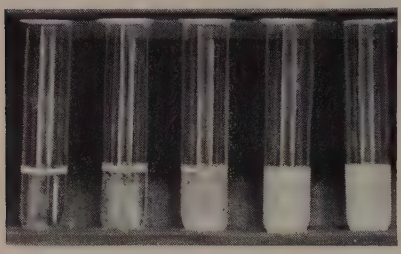
[2] Goldsalze werden durch Kohle leicht zu Metall reduziert, vgl. z. B. *E. Heymann, K. Salomon* und *R. Kiefer*: Ztschr. anorgan. Chemie **187**, 97 (1930). Die Konzentration der verwendeten Silberlösung wird durch den Kohlezusatz um etwa 10% verringert.

[3] Mikrochem. **15**, 303 (1934).

zunimmt. Zur Verfolgung der Goldkatalyse erwies sich eine Silberionenkonzentration von zirka $3 \cdot 10^{-3}$ m und eine Ferrosalzkonzentration von zirka $3 \cdot 10^{-2}$ m als am besten geeignet.

Es wurden stets je 2 ccm der Goldlösung[1] bzw. reinen Wassers mit 2 Tropfen der Silbernitratlösung versetzt und in beide Ansätze gleichzeitig je 1 ccm einer frischbereiteten 1n-schwefelsauren, an Ferroammonsulfat $^1/_{10}$ molaren, an Ferriammonsulfat $^1/_{1000}$ molaren Lösung eingeblasen. Der Ausfall der Reaktion wurde im auffallenden Licht (vgl. oben) beobachtet.

Der goldfreie Blindversuch zeigt nach 10 bis 20 Sekunden eine beginnende Ausscheidung von Silberkristallen, deren Größe und Menge innerhalb einiger Minuten zunimmt. Ist die Lösung 10^{-7} molar an Gold, dann erfolgt die Silberabscheidung innerhalb von 2 bis 5 Sekunden in hochdisperser Form, die der Lösung ein milchig trübes Aussehen verleiht. Bemerkenswert ist, daß bei geringeren Goldkonzentrationen der Zeitpunkt des ersten Sichtbarwerdens des Silberniederschlages nicht merklich von der Goldkonzentration abhängt, in hohem Maße aber die Größe und Menge der abgeschiedenen Silberteilchen. Der Unterschied der bei verschiedenen Goldkonzentrationen abgeschiedenen Silbermengen ist schon knapp nach Beginn der Reaktion deutlich und nimmt innerhalb einiger Minuten weiter zu. In Abb. 1 ist der Ausfall der Reaktion (nach 2 Minuten) bei Goldkonzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-11} m ersichtlich. Der Unterschied in der ausgeschiedenen Silbermenge ist gegenüber dem Blindversuch bei einer Goldkonzentration von 10^{-11} m noch sehr deutlich, bei einer Goldkonzentration von 10^{-12} m eben noch erkennbar.



0 10^{-11} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} m Au

Abb. 1.

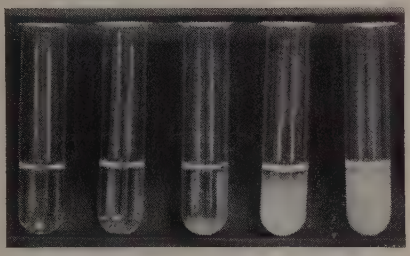
Infolge dieser Empfindlichkeitsdaten, die einer Goldkonzentration von etwa 1 : 5 Billionen oder einer Goldmenge von etwa einem Billiontel Gramm entsprechen, übertrifft die beschriebene Katalysenreaktion hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit die meisten Katalysen um viele Zehnerpotenzen. Bisher ist wohl kaum eine chemische Reaktion bekannt geworden, bei der die Wirkung so kleiner Stoffmengen eindeutig festgestellt werden kann.

---

[1] Hochverdünnte Goldlösungen sind nur sehr kurze Zeit haltbar. Die verwendeten Goldlösungen enthielten zwecks Erhöhung der Stabilität 0,01 Mol Salpetersäure im Liter und wurden bei Verdünnungen unter 10^{-6} m stets frisch bereitet. Die höchsten Verdünnungen wurden knapp vor Zusatz der Reagenzien durch Verdünnung eines Tropfens einer entsprechenden Stammlösung auf 2 ccm hergestellt.

Die Teilchengröße des abgeschiedenen Silbers steigt mit abnehmender Goldkonzentration. Bei Goldkonzentrationen von 10^{-7} m und mehr ist das ausgeschiedene Silber, wie oben erwähnt wurde, äußerst fein verteilt. Bei Goldkonzentrationen von 10^{-8} m bis 10^{-9} m erfolgt die Silberausscheidung in kleinen seidenglänzenden Kriställchen; bei Konzentrationen von 10^{-10} m und darunter sind die ausgeschiedenen Silberkristalle schon ziemlich grob. Die Abhängigkeit der Teilchengröße von der Goldkonzentration kann, wie aus Abb. 2 hervorgeht, nach einigem Stehen der Reaktionsansätze auch an der verschiedenen Sedimentationsgeschwindigkeit der Silberteilchen festgestellt werden.

Ob die Reaktion des Blindversuches nicht zumindest teilweise auf einen Goldgehalt der verwendeten Silberlösungen zurückzuführen ist, konnte nicht entschieden werden, erscheint aber ziemlich wahrscheinlich. Die Goldkonzentration in den Blindversuchen muß jedenfalls kleiner sein als 10^{-12} m, was einem Molverhältnis Au : Ag $\sim$ 1 : 10^{10} entspricht. Eine Trennung von Gold und Silber durch partielle Reduktion des ersteren, z. B. mit Kohle, ist nach der Größe der Normalpotentiale (Au = zirka 1,5 Volt, Ag = 0,808 Volt) höchstens bis zu einem Molverhältnis von 1 : 10^{12} möglich. Im Hinblick auf die experimentell bedingte Ungenauigkeit der Zahlenangabe des Goldpotentials erscheint der oben diskutierte Goldgehalt der Silberlösungen durchaus möglich.



0 10^{-11} 10^{-10} 10^{-9} 10^{-8} m Au

Abb. 2.

Es wurde schließlich noch gefunden, daß die Reaktion zwischen Silbernitrat und Ferrosulfat durch Halogen-, besonders durch Jodionen, in Mengen, die keine sichtbare Silberhalogenidabscheidung bewirken, gehemmt wird. Diese Hemmung tritt sowohl im „goldfreien" Blindversuch als auch in goldhaltigen Lösungen auf. In einer an Gold 10^{-9} m Lösung tritt bei einer Jodidkonzentration von 10^{-7} m die Silberabscheidung erst nach 1 bis 2 Minuten ein, während die Reaktion bei Abwesenheit von Jodid nach zirka 10 Sekunden einsetzt. Ohne Goldzusatz ist die Hemmung der Silberreduktion noch bei einer Jodidkonzentration von 10^{-8} m merklich.

Was den Mechanismus der beschriebenen Goldkatalyse betrifft, so ist es wahrscheinlich, daß die durch Reduktion mit Ferrosulfat gebildeten Goldteilchen analog wie es *R. Zsigmondy*[1] an der Keimwirkung kolloider

[1] Ztschr. phys. Chem. **56**, 77 (1906).

Goldlösungen bei der Herstellung von Silbersolen gezeigt hat, als Kristallisationskeime für das Silber wirken. Im Einklang damit steht, daß mit zunehmender Goldkonzentration und demnach Keimzahl, die Größe der abgeschiedenen Silberteilchen abnimmt.

Eine analytische Auswertung der beschriebenen Katalysenreaktion erscheint trotz ihrer enormen Empfindlichkeit wegen der Halogenidhemmung bzw. der durch größere Halogenidmengen bewirkten Ausfällung von Silberhalogenid nicht ohne weiteres möglich.

Herrn Prof. Dr. *F. Feigl* danken wir an dieser Stelle für sein reges Interesse an unserer Arbeit und die Unterstützung bei dieser, aus seiner Arbeitsrichtung hervorgegangenen Untersuchung.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß die Reduktion von Silbersalzen mit Ferrosulfat durch Goldsalze bis zu einer Verdünnung von $1 : 5 \cdot 10^{12}$ katalytisch beeinflußt wird.

Halogen-, insbesondere Jodionen hemmen die obengenannte Umsetzung.

Summary.

Gold salts have been found to exercise a catalytical influence on the reduction, by ferrous sulphate, of silver salts, up to a dilution of $1 : 5 \times 10^{12}$. Halogen, especially iodine, ions hamper the reaction above-mentioned.

Résumé.

Les auteurs trouvèrent, que la réduction des sels d'argent avec le sulfate de fer est catalysée par l'addition de sels d'or, jusqu'a une dilution de $1 : 5 . 10^{12}$. Des ionènes de iode et d'halogène retardent la réaction mentionnée.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *O. v. Fürth.*

Zur Methodik der mikrochemischen Fettbestimmung in biologischen Flüssigkeiten.*

Von

R. Königstein und C. Wetzler-Ligeti.

(Eingegangen am 30. Juli 1937.)

Die neuere Entwicklung der Stoffwechselpathologie und Endokrinologie brachte es mit sich, daß man dem Fett- und Lipoidhaushalt des Organismus ein immer größeres Interesse zuwendete. Bei Untersuchungen auf diesem Gebiet steht nun die mikrochemische Bestimmung des Gesamtlipoides im Serum im Mittelpunkt des Interesses. Die Zahl der hierfür ausgearbeiteten Methoden ist kaum übersehbar, doch ist es nicht schwer, die gebräuchlichsten Bestimmungen auf vier Gundprinzipien zurückzuführen.

1. Nephelometrische Methoden. *(W. R. Bloor, K. F. Pelkan* und *D. M. Allen.*[1]*)* Sie beruhen auf Messung jener Trübung, die in sauren, wäßrigen Lipoidlösungen auftritt. Dieser Weg ist heute fast vollkommen verlassen, da der Trübungsgrad von so vielen und nur schwer zu erfassenden Umständen abhängig ist, daß man auf ein konstantes Verhältnis zwischen der nephelometrischen Ablesung und dem Lipoidspiegel nicht schließen kann.

2. Oxydimetrische Methoden. *(I. Bang,*[2] *W. R. Bloor,*[3] *F. Rappaport.*[4]*)* Diese sind heute wohl die gebräuchlichsten und beruhen auf dem zum erstenmal von *I. Bang* beschriebenen Prinzip, die mittels Alkohol-Äther extrahierten und dann verseiften Lipoide mit Chromat-Schwefelsäure von bestimmter Konzentration zu oxydieren und das hierbei unverbraucht gebliebene Oxydationsmittel jodometrisch zu bestimmen. Doppelter Art sind die Schwierigkeiten dieser Methoden. Einerseits kann schon durch kleinste Beimengungen oxydabler Substanzen, welche gewichtsmäßig

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Journ. biol. Chemistry. **52**, 191 (1922).

[2] Biochem. Ztschr. **91**, 86 (1918).

[3] Journ. biol. Chemistry **77**, 53 (1928).

[4] Mikrochemie des Blutes. S. 157. Wien und Leipzig. 1935.

kaum eine Rolle spielen, das Ergebnis der Bestimmung vollkommen verfälscht werden, andererseits ist es notwendig, eine willkürlich gewählte Bezugsgröße aufzustellen, um auf Grund des Chromatverbrauches die Menge der oxydierten Lipoide zu errechnen. So gibt *I. Bang*[1] nur das Quantum Triolein an, das durch die bei der Bestimmung verbrauchte Menge Chromat-Schwefelsäure oxydiert wird, während *W. R. Bloor*[2] und *F. Rappaport*[3] sich eines Faktors bedienen, der einer mittleren Zusammensetzung der Blutlipoide entspricht.

3. Acidimetrische Bestimmungen. *(C. P. Stewart* and *A. C. White*;[4] *J. C. Stoddard* and *P. E. Drury.*[5]*)* Es handelt sich hier um Titration der nach Verseifung gewonnenen Fettsäuren, ein an sich chemisch einwandfreier Weg, der aber keinen Rückschluß auf die Menge des Gesamtlipoids erlaubt, da der Anteil der Fettsäuren am Gesamtlipoid höchst variabel ist.

4. Gravimetrische Methoden. *(G. Kien* und *C. Wetzler-Ligeti*;[6] *H. R. Street*;[7] *W. R. Wilson* and *A. E. Hansen.*[8]*)* Diese bestimmen die Menge des Gesamtlipoides gravimetrisch und sind dementsprechend unabhängig vom Gehalt des Gesamtlipoids an verschiedenen Komponenten.

Um nun diesen Weg den Anforderungen moderner Stoffwechseluntersuchungen, die ohne Durchführung größerer Serien von Einzelbestimmungen nicht auskommen, anzupassen, hat die eine von uns gemeinsam mit *G. Kien*[6] eine Methode ausgearbeitet, die auf folgendem Prinzip beruht. Das Serum wird mit der fünf- oder zehnfachen Menge Alkohol-Äther extrahiert; der Eiweißniederschlag wird nach Erhitzen im kochenden Wasserbad durch Zentrifugieren von der überstehenden Extraktionsflüssigkeit getrennt und noch zweimal mit Alkohol-Äther nachgewaschen. Die vereinigten Alkohol-Äther-Auszüge werden nun bis zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wird in Petroläther-Chloroform aufgenommen. Diese Lösung wird wieder eingeengt und der letzte Rest wird auf einen vorher gewogenen Streifen Filtrierpapier aufgesogen. Der Streifen wird nun bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wieder gewogen. Die Differenz entspricht dem Lipoidgehalt in der verwendeten Serummenge. Bei weiterer Arbeit mit dieser Methode zeigte es sich nun, daß die ursprünglich angegebene Extraktionstechnik keine vollständige Erfassung des Gesamtlipoids erlaubte. Wir fanden nämlich, daß bei Verwendung von 50 Teilen Alkohol-Äther zur Extraktion von 1 oder 2 Teilen Serum

[1] Biochem. Ztschr. **91**, 86 (1918).
[2] Journ. biol. Chemistry **77**, 53 (1928).
[3] Mikrochemie des Blutes. S. 157. Wien und Leipzig. 1935.
[4] Biochemical Journ. **19**, 840 (1925).
[5] Journ. biol. Chemistry **84**, 741 (1929).
[6] Wien. klin. Wchschr., 871 (1935).
[7] Journ. biol. Chemistry **116**, 25 (1936).
[8] Journ. biol. Chemistry **112**, 457 (1935/36).

die Lipoidausbeute gegenüber der ursprünglichen Methode deutlich vermehrt war. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den von *E. M. Boyd*[1] gewonnenen Resultaten überein, der die Abhängigkeit der vollständigen Extraktion von der Menge des Extraktionsmittels untersuchte und zeigte, daß eine solche Abhängigkeit bis zum Verhältnis von 1 Teil Serum zu 25 Teilen Alkohol-Äther besteht. Wir konnten dies bei Untersuchung von Serum, Milch und künstlich hergestellten Eiweiß-Fettgemischen bestätigen. In der nebenstehenden Tabelle sind die Ergebnisse

Tabelle I.

	Extraktion mit	
	10 ccm Alkohol-Äther mg %	50 ccm Alkohol-Äther mg %
Serum (Mensch)	825	975
„ („)	625	750
„ („)	900	1100
„ („)	575	650
„ („)	675	725
„ (Rind)	350	450
Globulin-Olivenöl-Lösung	400	475
„ - „ - „	350	450
Zehnfach verdünnte Milch	325	375
Magermilch	90	150

dieser Untersuchungen zusammengefaßt. Es zeigte sich ferner, daß offenbar durch die stärkere Zusammenballung des Eiweißniederschlages während des Zentrifugierens die Eluierbarkeit der Lipode leidet, sodaß die *Filtration* dem Zentrifugieren vorzuziehen ist, ein Weg, der überdies seit *W. R. Bloor*[2] der allgemein gebräuchliche ist. Auch ist aus technischen Gründen bei größeren Mengen von Alkohol-Äther-Extrakt das Abfiltrieren des Eiweißniederschlages der Trennung durch Zentrifugieren bei weitem vorzuziehen.

Für jede Bestimmung sind erforderlich: vier 100 ccm fassende Standkölbchen, zwei Trichter mit fettfreien Papierfiltern, zwei weite Präparatengläser, wie sie für die Blutzuckerbestimmung nach *Hagedorn-Jensen* Verwendung finden, ein hakenförmig aufgebogener Glasstab und ein Karton, in dem die Filtrierpapierstreifen auf quergelegten Stäbchen aufgehängt werden können. Weiters benötigt man für jede Bestimmung vier Filtrierpapierstreifen (Schwarzbandfilter von Schleicher & Schüll Nr. 589), etwa von der Größe 20 mm × 50 mm, durch die an der Breitseite eine Schlinge von Leinenzwirn gezogen wird, an der sie aufgehängt werden

[1] Journ. biol. Chemistry **114**, 222 (1936).
[2] *W. R. Bloor*. l. c.

können. Der Karton wird mit den Streifen in einen Trockenschrank gestellt und dort bis zur Gewichtskonstanz der Streifen belassen, was erfahrungsgemäß etwa eine bis zwei Stunden dauert. Die Wägung erfolgt auf der Torsionswaage. Alle Glasgefäße müssen vor der Verwendung mit siedendem Alkohol-Äther fettfrei gewaschen sein. Da die Bestimmung durch kleinste Verunreinigungen oxydabler Substanzen nicht wesentlich gestört wird, kann man von einer Reinigung der Gefäße mit Chromat-Schwefelsäure absehen.

Reagenzien: Alkohol-Äther-Gemisch (3:1).
Petroläther.
Chloroform.

Alkohol, Äther und Chloroform müssen entweder verläßlich lipoidfrei sein oder vor Verwendung in tadellos reinen Gefäßen redestilliert werden. Der Petroläther muß erst mit konz. Schwefelsäure im Schütteltrichter ausgeschüttelt und dann redestilliert werden.

Ausführung: Da selbstverständlich Doppelbestimmungen auszuführen sind, werden zwei der 100 ccm fassenden Kölbchen mit je 50 ccm der Alkohol-Äther-Mischung beschickt. In jedes Kölbchen werden nun langsam 1 bzw. 2 ccm Serum getropft. Die Kölbchen werden nun im kochenden elektrischen Wasserbad durch mindestens zwei Minuten vorsichtig erwärmt und die Mischung unter beständigem Schütteln im Sieden erhalten. Um einen Siedeverzug zu vermeiden, empfiehlt es sich, in jedes Kölbchen zwei bis drei fettfrei gewaschene Glasperlen zu geben. Durch ein vorher mit siedendem Alkohol-Äther fettfrei gewaschenes qualitatives Filter wird der Extrakt in ein weiteres 100 ccm fassendes Kölbchen filtriert, wobei der Eiweißniederschlag möglichst im ursprünglichen Kölbchen bleiben soll. Es wird noch zweimal mit je 15 ccm Alkohol-Äther nachgewaschen; die Kölbchen werden hierbei mindestens eine halbe Minute unter ständigem Schütteln im siedenden Wasserbad gehalten und die Spülflüssigkeit möglichst noch kochend mit dem Eiweißniederschlag auf das Filter gegossen.

Der gesammelte Alkohol-Äther-Extrakt wird auf dem Wasserbad zur Trockene abgedampft. Auch hier empfiehlt es sich, Glasperlen zuzusetzen, um einen Siedeverzug zu vermeiden. Nachdem der ganze Alkohol abgedampft ist, werden die Kölbchen in einen Trockenschrank von etwa 90° gestellt und dort so lange belassen, bis auch die letzten Spuren Alkohol aus dem Kölbchen entfernt sind. Dann werden die Kölbchen erkalten gelassen und mit je 10 ccm Petroläther und 2 ccm Chloroform beschickt. Nach mindestens drei Minuten wird der Petroläther-Chloroform-Extrakt aus dem Kölbchen in eines der vorbereiteten breiten Präparatengläser gegossen. Man muß darauf achten, daß in dem Präparatenglas keine Spuren von Alkohol von der Reinigung zurückgeblieben sind. Das Kölbchen wird neuerdings mit 10 ccm Petroläther beschickt. Der

nun im Präparatenglas befindliche Extrakt wird bis auf etwa einen Tropfen eingeengt und dieser Rest wird auf einem der Filtrierpapierstreifen aufgesaugt, wobei der oben beschriebene gebogene Glasstab als Handhabe benützt wird, um den Streifen ohne Berührung mit den Händen in das Präparatenglas zu tauchen. Dann wird die zweite Petroläther fraktion aus dem Kölbchen in das Präparatenglas gegossen, das Kölbchen mit weiteren 10 ccm Petroläther beschickt und der Vorgang des Aufsaugens wiederholt. Der Petroläther-Chloroformextrakt sowie die erste und zweite Spülflüssigkeit werden auf dem ursprünglichen Streifen aufgesaugt. Erfahrungsgemäß ist die dritte Spülflüssigkeit bereits lipoidfrei. Zur Kontrolle wird diese dritte Spülflüssigkeit, nachdem sie gleichfalls bis auf einen Tropfen eingeengt worden ist, auf einem zweiten frischen Streifen aufgesaugt.

Nachdem die Streifen beschickt wurden, wird der Karton mit den Streifen in einen Trockenschrank von 90° gestellt und dort etwa eine Stunde belassen. Nach dieser Zeit kann man in fast allen Fällen die Wägung vornehmen, doch empfiehlt es sich, nach weiteren drei Stunden eine Kontrollwägung durchzuführen.

Die Gewichtszunahme der einzelnen Streifen entspricht dem Lipoidgehalt in der verwendeten Menge Serum. Die Kontrollstreifen dürfen keine Gewichtszunahme aufweisen. Man kann selbstverständlich auch einen dritten Streifen als Kontrollstreifen verwenden, der den letzten Tropfen einer vierten Spülflüssigkeit aufsaugt; doch ist es bei einigermaßen reinlichem Arbeiten möglich, sämtliches Lipoid auf dem ersten Streifen aufzusaugen und so schon beim zweiten Streifen eine negative Kontrolle zu erhalten. Die beiden Doppelbestimmungen dürfen keine größere Differenz als ein halbes Milligramm zeigen.

Die Bestimmung liefert also den Lipoidgehalt in 1 bzw. 2 ccm Serum, so daß die Multiplikation mit 100 bzw. 50 den Lipoidspiegel des betreffenden Serums in Milligrammprozent ergibt. Da, wie eben ausgeführt, die Doppelbestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,5 mg ausgeführt werden, ergibt sich bei Verwendung von 1 ccm Serum eine Fehlerbreite von 50 mg%, bei Verwendung von 2 ccm eine solche von 25 mg%. Da die mit dieser Methode ermittelten Normalwerte des Serums an Gesamtlipoid 450 bis 700 mg%, im Durchschnitt 550 mg% betragen, ist die methodische Streuung dieses Verfahrens 5, bzw 10%, eine Fehlerbreite, die für biologische Versuche, bei denen mit unvergleichlich größeren Schwankungen zu rechnen ist, als äußerst befriedigend bezeichnet werden muß. Dazu kommt, daß das geschilderte Verfahren dank der Einfachheit des Wägungsvorganges für Serienbestimmungen geeignet ist und daher auch im klinischen Laboratorium angewendet werden kann. Wir selbst haben die Methodik bereits an Hand biologischer Fragestellungen in ausgedehnten Versuchsreihen erprobt und haben mit ihr recht gute Erfahrungen gemacht.

Die Bestimmung kann auch für andere biologische Flüssigkeiten, z. B. Milch, Verwendung finden. Nur muß man darauf achten, daß ein Streifen nicht mit zu großen Lipoidmengen belastet wird; es empfiehlt sich also, Milch, die einen Lipoidgehalt von etwa 3% aufweist, zur Durchführung dieser Bestimmung fünf- oder zehnfach zu verdünnen.

Im Petrolätherextrakt kann selbstverständlich auch eine Bestimmung des lipoidlöslichen Phosphors sowie des lipoidlöslichen Stickstoffes vorgenommen werden und auf diese Weise über die Ermittlung des Gesamtlipoids hinaus eine Vorstellung über die Menge der vorhandenen Phosphatide bzw. Cerebroside gewonnen werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine gravimetrische Bestimmung der Gesamtlipoide im Serum unter Verwendung der Torsionswaage beschrieben. Die Methode erlaubt es, in verhältnismäßig geringen Serummengen den Lipoidgehalt zu bestimmen und ist für die Durchführung von Serienbestimmungen bzw. den klinischen Betrieb geeignet.

Summary.

A gravimetric determination of total lipids in serum, with the help of a torsion balance, is described. This method which allows to determine the lipid content of relatively small quantities of serum can be conveniently used for carrying out series determinations, e. g. in clinical work.

Résumé.

Les auteurs décrivent une méthode pour doser gravimétriquement l'ensemble des lipoïdes dans le sérum, en employant une balance de torsion. Cette méthode permet le dosage des lipoïdes dans des quantités de sérum, relativement petites; elle sera très utile pour les analyses en série et pour la clinique.

Aus dem I. chemischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *H. Mark*.

Über das Vorkommen von Kupfer in der Retina.

Von

E. Baroni.

(Eingegangen am 2. August 1937.)

In einer früheren Mitteilung[1] wurde berichtet, daß Kupfer in der Retina (Netzhaut) und Chorioidea (Aderhaut) des Rinderauges mit Hilfe der von *F. Feigl*[2] beschriebenen Benzoinoximreaktion in der Ausführungsart von *W. Geilmann* und *K. Brünger*[3] (Benzoinoximpapier) nachgewiesen wurden. Für den Nachweis war die Verwendung von 30 frischen Netzhäuten erforderlich, die mit konzentrierter Salpetersäure nach einem ziemlich umständlichen Verfahren naß verascht werden mußten. Mit Hilfe dieses Verfahrens war es wohl möglich, Kupfer nachzuweisen, hingegen konnten keinerlei orientierende Angaben über Mengenverhältnisse gemacht werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Anwendung der von *Pr. Rây*[4] angegebenen, später von *F. Feigl*[5] für die Durchführung als Tüpfelreaktion adaptierten Umsetzung mit Rubeanwasserstoff. Kupfersalze bilden mit Rubeanwasserstoff in ammoniakalischer Lösung einen tiefschwarzen Niederschlag, der in Form einer Tüpfelreaktion noch 0,006 γ Kupfer im Mikrotropfen (0,015 ccm) zu erfassen ermöglicht.

Stellt man also eine sehr verdünnte Kupferlösung her (z. B. 1 mg Cu im Liter), so kann man durch Vergleich des Ausfalles des Kupfernachweises mit einem Tüpfelfleck dieser Standardlösung (unter Berücksichtigung der beim Tüpfeln verwendeten Mengen der beiden Lösungen) zu einer orientierenden Schätzung des Kupfergehaltes gelangen.

Für die Prüfung auf den Kupfergehalt des vorliegenden Materials wurden in der ersten Versuchsreihe je acht frische Netz- bzw. Aderhäute

[1] *E. Baroni*: Monatsh. Chem. **67**, 129 (1935).

[2] Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2032 (1923); vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. Leipzig. 1935. S. 167.

[3] Glastechn. Ber. **87**, 329 (1929).

[4] *Pr. Rây* und *R. M. Ray*: Journ. Soc. chem. Ind. **3**, 118 (1926); Chem. Ztrbl. **2**, 2158 (1926). — *Pr. Rây*: Ztschr. analyt, Chem. **79**, 94 (1929).

[5] *F. Feigl*: loc. cit. S. 173.

verwendet. Nach vorsichtigem Veraschen der Häutchen in einem kleinen Porzellantiegel und Aufnehmen in heißer, 1%iger Schwefelsäure (p. a. Merck) wurde auf Filterpapier (Schleicher & Schüll Nr. 589 g) getüpfelt, nachdem die Probe vorher 12 Stunden in einer Ammoniakatmosphäre gestanden war. Es entsprechen:

1 Netzhaut 0,006 bis 0,008 γ Cu.
1 Aderhaut 0,003 bis 0,004 γ Cu.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit nur je zwei Häutchen ausgeführt, um festzustellen, ob die Erfassungsgrenze der Reaktion (0,006 γ Cu in 0,015 ccm) der vorhandenen Kupfermenge nahekommt. Es entsprechen:

1 Netzhaut 0,006 γ Cu
1 Aderhaut negative Reaktion.

Es wurde stets mit Leitungswasser gearbeitet, da das übliche destillierte Wasser ständig eine mehr oder weniger wahrnehmbare Anwesenheit von Kupfer aufwies.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der empfindlichen Rubeanwasserstoff-Reaktion wurde nach einfachem Veraschen von 2 bis 8 Netz- bzw. Aderhäuten von Rinderaugen ein Kupfergehalt von 0,006 bis 0,008 γ Cu in einer Netzhaut und 0,003 bis 0,004 γ Cu in einer Aderhaut festgestellt.

Summary.

2—8 retinae and chorioideae, respectively, of bovine eyes were subjected to dry ashing and the ashes were tested for copper by means of the sensitive hydrorubeanic acid reaction. Thus, a single retina has been found to contain 0,006—0,008 γ Cu, and a single chorioidea, 0,003—0,004 γ Cu.

Résumé.

En employant la réaction, très facilement provoquée, du diamide de l'acide thio-oxalique, l'auteur put déterminer dans la rétine d'un oeil de boeuf 0,006—0,008 γ de cuivre et dans la tunique vasiculaire d'un oeil de boeuf 0,003—0,004 γ de cuivre. Pour cette épreuve l'auteur employa 2—8 rétines ou tuniques vasiculaires incinérées.

Aus dem Institut für medizinische Kolloidchemie der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *Wo. Pauli.*

Über die Spaltung von Glykosiden im Hochvakuum.*

Von

A. Frh. v. Christiani und **Ch. Hofmann.**

(Eingegangen am 17. August 1937.)

Vor einiger Zeit konnten *A. v. Christiani* und *M. Pailer*[1] zeigen, daß Sterindigitonide und andere Molekülverbindungen durch Erwärmen im Hochvakuum glatt in ihre Komponenten zerfallen, die im Hochvakuum bei verschiedenen Temperaturen übergehen und somit durch eine bequeme und schnelle Methode voneinander trennbar sind. Der gleiche Arbeitsvorgang wurde auf sehr geringe Mengen (etwa 1 mg) Ausgangsmaterial angewendet, sodaß dadurch die Möglichkeit gegeben war, Molekülverbindungen mikrochemisch zu zerlegen und zu identifizieren.

Es ergab sich nun die Frage, wie sich im allgemeinen Glykoside beim Erwärmen im Hochvakuum verhalten und ob auch bei diesen Verbindungstypen eine glatte Spaltung und Trennung in ihre Komponenten zwecks Identifizierung des Aglucons zu bewerkstelligen ist.

In der Tat zeigte es sich, daß auch Glykoside verschiedenster Verbindungsklassen durch Erwärmen im Hochvakuum Zersetzung erleiden und daß das auf diese Art gewonnene Aglucon sowohl hinsichtlich der Ausbeute als auch hinsichtlich der Reinheit nichts zu wünschen übrig läßt. Diese Art der Gewinnung des Aglucons aus einem Glykosid scheint deshalb von gewissem präparativem Interesse zu sein, da die bisher bekannte und allgemein verwendete Methode der Spaltung eines Glykosids durch Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht selten unangenehme Mängel aufweist. So läßt sich keine allgemeine Methode der hydrolytischen Spaltung mit Hilfe von verdünnten Säuren angeben; bei jedem einzelnen Glykosid muß eine bestimmte experimentell festgelegte Vorschrift hinsichtlich der Stärke der angewendeten Säure, der Art der Erhitzung usw. eingehalten werden.

---

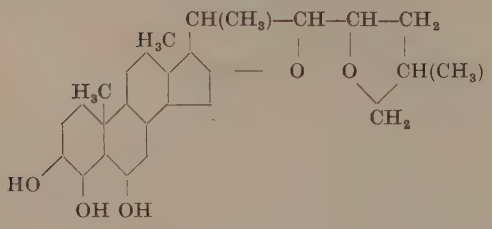
* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] Microchim. Acta 1, 26 (1937).

Das durch hydrolytische Spaltung gewonnene Aglucon ist meist stark verunreinigt und läßt sich bisweilen nur durch mühsame und zeitraubende Reinigungsverfahren in entsprechend reiner Form gewinnen. Das durch Zersetzung des Glykosids und durch Sublimation im Hochvakuum gewonnene Aglucon wird in Äther gelöst, filtriert und einer Resublimation unterworfen. Das so erhaltene Produkt ist völlig rein und mit dem durch hydrolytische Spaltung gewonnenen identisch.[1]

Beschreibung der Versuche.

I. Digitogenin aus Digitonin ($C_{56}H_{92}O_{29}$).



A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

In einem Sublimierröhrchen nach *E. Späth* werden geringe Mengen Digitonin (Merck) bei einer Außentemperatur von etwa 250 bis 270° und bei einem Druck von 0,001 mm Hg destilliert. Die Destillation muß vorsichtig vorgenommen werden, da bei etwas höherer Temperatur auch karamelartige Stoffe, die durch Zersetzung der Zuckerkomponente entstehen, übergehen und das Aglucon verunreinigen könnten. Das bereits in der Vorlage schön kristallisierende Digitogenin wird in 50%igem Alkohol in der Siedehitze gelöst, abfiltriert und erkalten gelassen, sodann tropfenweise mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt, neuerdings bis zur klaren Lösung erwärmt und im Eisschrank zur Kristallisation stehen gelassen. Das Produkt schmilzt bei 279 bis 280° (vak.).

B. Durch hydrolytische Spaltung.[2]

Ein Teil Digitonin wird mit 8 Teilen 95%igem Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Salzsäure (1,19) $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluß erhitzt.

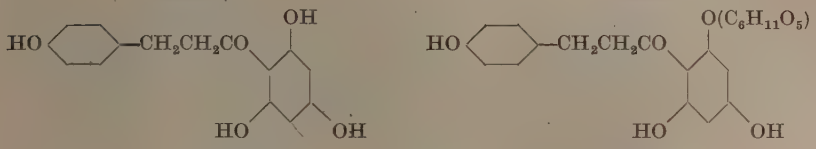
[1] Nach Abschluß unserer Beobachtungen fanden sich ältere Literaturangaben über unvollkommene Versuche betreffend thermische Zersetzungen von Glykosiden bei: *H. Schiff*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 302 (1881); *A. Pictet* und *H. Gondet, Hoppe-Seyler*: Ztschr. physiol. Chem. **2**, 698 (1919).

[2] *K. Kiliani* und *B. Merck*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3564 (1901); vgl. auch Literatur *A. Windaus* und *K. Weil, Hoppe-Seyler* Ztsch. physiol. Chem. **121**, 62 (1922) sowie *H. Lettré* und *H. H. Imhoffen*: Über Sterine und Gallensäuren. Stuttgart (1936).

Das beim Erkalten auskristallisierende Digitogenin wird aus Alkohol mehrmals umgelöst. F: 280 bis 281° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit dem Produkt aus der Hochvakuumdestillation: 280° (vak.).

II. Phloretin aus **Phloridzin**



A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

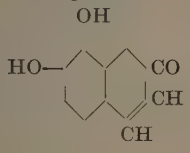
Geringe Mengen des Glykosids Phloridzin werden in einem Sublimierröhrchen bei einer Luftbadtemperatur von 250 bis 270° und einem Druck von 0,001 mm Hg einer vorsichtigen Destillation unterworfen. Das übergehende kristallisierte Phloretin wird nach Resublimation im Hochvakuum aus Wasser umgelöst: F: 257° (vak.).

B. Durch hydrolytische Spaltung.[1]

Man löst 20 g Phloridzin in 140 ccm fast kochendem Wasser, fügt 50 g 20%ige heiße Schwefelsäure hinzu und erhält die Lösung etwa eine Stunde nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten wird das ausgefallene Phloretin abfiltriert und mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen. Aus Wasser umgelöst: F: 257° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit dem Produkt der Hochvakuumdestillation: 257° (vak.).

III. Daphnetin aus **Daphnin** (Glucoserest in 7-Stellung)



A. Durch Zersetzung und Sublimation im Hochvakuum.

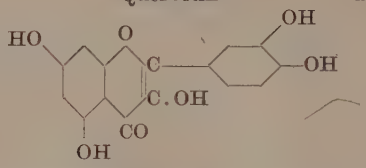
Außentemperatur 110 bis 120°, 0,001 mm Hg. F: 263° (vak.).

Mischschmelzpunkt mit Daphnetin[2] aus Säurespaltung: 265° (vak.).

[1] *H. Schiff*: A. **172**, 357 (1874).

[2] Wurde uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* (Wien) zur Verfügung gestellt.

IV. Quercetin aus Quercitrin.



Hochvakuumdestillation: 230 bis 270°, 0,005 mm Hg. Vorlauf: karamelartige Stoffe; Nachlauf: gelbes, kristallisiertes Quercetin.

Mischschmelzpunkt mit Produkt aus Säurespaltung[1]: 310° (vak.).

Produkt aus Säurespaltung: F: 308 bis 309° (vak.).

V. Hydrochinon aus Arbutin

Hochvakuumdestillation bei 200 bis 230°, 0,001 mm Hg. Das übergehende Produkt wird in Äther gelöst, filtriert und einer Resublimation im Hochvakuum unterworfen. F: 170° (vak.), Mischschmelzpunkt mit sublimiertem, käuflichem Hydrochinon: 170 bis 173° (vak.).

Zusammenfassung.

Die Zerlegung und Sublimation von Glykosiden im Hochvakuum bietet gegenüber der hydrolytischen Spaltung mit verdünnten Säuren viele Vorteile. Ausbeute und Reinheit des so gewonnenen Aglucons sind sehr befriedigend.

Summary.

Decomposition and sublimation in high vacuum of small quantities of glucosides compare advantageously, in many respects, with hydrolytic scission by means of diluted acids. Yield and purity of the aglucone thus obtained are very satisfactory.

Résumé.

La décomposition et la sublimation de petites quantités de glucosides ont beaucoup d'avantages sur l'hydrolyse avec des acides dilués. Le rendement et la pureté de l'aglucone, gagnée de cette manière, sont très satisfaisants.

[1] *C. Liebermann* und *S. Hamburger*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1182 (1879).

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Deutschen Universität in Prag.
Vorstand: Prof. Dr. *R. Zeynek.*

Zur Mikrobestimmung des Calciums in Blutplasma und Blutserum.*

Von

H. Waelsch und **S. Kittel.**

(Eingegangen am 25. September 1937.)

In dieser Mitteilung wird über die methodischen Erfahrungen berichtet, die wir bei der Ausführung zahlreicher Calciumbestimmungen in Blutplasma und Blutserum im Lauf der letzten Jahre machen konnten. Damit sollen nicht die Methoden und ihre Modifikationen zur Bestimmung des Calciums in biologischem Material vermehrt werden, sondern es soll untersucht werden, inwieweit eine Vereinfachung der Methodik mit der für die zu machenden Aussagen notwendigen Genauigkeit vereinbar ist. Wir waren zu dieser Durcharbeit der Methodik gezwungen, nachdem wir in einer ausgedehnten Arbeit[1] die Methoden, die nach den Angaben der Literatur zur Bestimmung der Mineralstoffe sowohl in Serum als auch in Plasma in gleicher Weise gültig sind, auch systematisch zur Bestimmung im Plasma verwendeten. Die Weiterführung der Versuche zeigte die Unzulässigkeit der Gleichsetzung in methodischer Hinsicht von Serum und Plasma als Ausgangsmaterial. Das Bedürfnis, physiologische Schwankungen des Mineralstoffspiegels zu erfassen, machte die Verfeinerung einer Methodik nötig, die bei den gröberen Abweichungen pathologischer Genese ausreichend sein mochte.

Das Hauptergebnis unserer Untersuchung ist die zwar bekannte, aber nicht immer genügend berücksichtigte Erkenntnis: *Die ausschlaggebenden Fehler bei der Calciumbestimmung entstehen durch die Art der Ausfällung des Oxalats aus einer Flüssigkeit biologischer Herkunft.*[2] Über-

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] *H. Waelsch, S. Kittel, A. Busztin*: Ztschr. physiol. Chem. **234**, 27 (1935); **245**, 89 (1937).

[2] Die von uns angeschnittene Frage der Verschiedenheit von Plasma- und Serumwerten soll in dieser Mitteilung nicht behandelt werden. In vielleicht noch höherem Maße gilt das hier betonte Prinzip bei der Bestimmung des Calciums im Vollblut, worauf hier nur hingewiesen sei. So liegen z. B. die für Blutkörperchen angegebenen Calciumgehalte nach *F. Schmitt* [Naunyn-Schmiedebergs Archiv **101**, 563, 570, 581, 584 (1936)] weit oberhalb der zur Diskussion stehenden Werte, wie aus noch unpublizierten Versuchen von *F. Holtz*-Berlin (nach freundlicher Mitteilung), wie auch von uns und aus zahlreichen Angaben der Literatur hervorgeht.

sehbar sind die Fehler, die beim Trennen des Niederschlags und beim Waschen entstehen. Gegenüber diesen Fehlern spielen die möglicherweise bei der schließlichen chemischen Bestimmung des Oxalats — gleichgültig ob oxydimetrisch durch Kaliumpermanganat oder Cerisulfat oder gasometrisch — entstehenden eine geringe Rolle.

Deshalb sind wir wieder zu der einzigen übersichtlichen und chemisch befriedigenden Methode der Veraschung des Untersuchungsmaterials im Platintiegel ohne Zusätze zurückgekehrt.

1871 hat *A. Pribram*[1] wohl als erster das Calcium durch direkte Fällung im Serum bestimmt. Die weitere Entwicklung der Methodik ist durch die *McCruddens*chen Untersuchungen[2] über die Fällungsbedingungen von Calcium und Magnesium, durch die Angaben von *K. Stolte*[3] über Veraschung im Platintiegel, weiters von *D. J. de Waard*[4] (direkte Fällung), *B. Kramer* und *J. Howland* (Veraschung),[5] *G. W. Clark* (direkte Fällung und Vergleich mit Veraschung),[6] und *B. Kramer* und *Tisdall* (direkte Fällung)[7] gekennzeichnet.

Nebenher gehen die Bemühungen, die Fällung des Calciums als Oxalat durch vorherige Entfernung des Eiweißes genauer zu gestalten (Pikrinsäure,[8] Trichloressigsäure[9]). Neben der Veraschung im Platintiegel ohne Zusätze spielt der feuchte Aufschluß in Quarzgefäßen vor allem dann eine Rolle, wenn mehrere Mineralstoffe in einer Aschelösung bestimmt werden sollen.

Das ausgefällte Calciumoxalat wird entweder durch Ausschleudern oder Filtrieren oder Nutschen gewonnen und bei den meisten Untersuchungen an der Zentrifuge oder am Filter mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Die Bestimmung des Oxalats erfolgt dann oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat oder Cerisulfat[10] oder durch Messung des CO_2-Volumens nach Zersetzung mit Kaliumpermanganat.[11] Neben der Bestimmung des Calciums in biologischem Material als Calciumoxalat spielen andere Bestimmungsmethoden (nephelometrisch oder kolorimetrisch) eine geringe Rolle oder sind zum Teil überholt.

Alle Bestimmungen des Calciums in Plasma und Serum durch direkte Fällung mit Oxalat beruhen auf der Voraussetzung, daß die so erhaltenen und die mit der Kontrollmethode durch Veraschung erhaltenen Werte miteinander übereinstimmen. Die folgenden Versuche zeigen, daß diese Annahme für Serum annähernd gilt, für Plasma aber unzutreffend ist.

---

[1] Ber. Sächs. Ges. Wiss., math.-physikal. Kl. **23**, 279 (1871).
[2] Journ. biol. Chemistry **7**, 83 (1910); **10**, 187 (1911).
[3] Biochem. Ztschr. **35**, 104 (1911).
[4] Biochem. Ztschr. **97**, 186 (1919).
[5] Journ. biol. Chemistry **43**, 35 (1920).
[6] Journ. biol. Chemistry **49**, 487 (1921).
[7] l. c. **47**, 475 (1921).
[8] *J. O. Halverson* und *O. Bergheim*: l. c. **32**, 159 (1917).
[9] *I. Greenwald*: l. c. **21**, 61 (1915); *B. Kramer* und *F. F. Tisdall*: l. c. **48**, 223 (1921); *D.D. v. Slyke* und *J. Sendroy*: l. c. **84**, 217 (1929).
[10] *F. Rappaport* und *D. Rappaport*: Mikrochemie **15**, 107 (1934).
[11] *D. D. v. Slyke* und *J. Sendroy*, a. a. O.

Wir vergleichen die durch direkte Fällung in Plasma und Serum (nach *Kramer-Tisdall*[1]) erhaltenen Werte mit den nach unserer Veraschungsmethode bestimmten (Veraschungsvorschrift siehe unten).

Zur Plasmagewinnung wurde das ausfließende Blut durch Zusatz von 1% seines Volumens einer 1%igen Heparinlösung (in physiologischer Kochsalzlösung) ungerinnbar gemacht und dann das Plasma durch scharfes Zentrifugieren gewonnen. Sowohl Plasma als auch Serum stammen zum Teil von gesunden Menschen, zum Teil von Patienten unserer Kliniken.

Tabelle I. Ca-Bestimmung im Plasma durch direkte Fällung und Veraschung.

direkt mg% Ca	verascht mg% Ca	Δ %
12,4	11,9	4
11,6	10,3	11
11,2	11,0	2
12,0	9,8	18
13,4	11,7	12
12,6	10,9	15
13,2	11,8	12
12,8	11,2	14
14,0	10,2	37

In Tabelle II werden 25 Serumproben (Serum nach Gerinnung des Blutes vom Blutkuchen abgehoben) verglichen, wobei nicht jeder Wert einzeln angeführt, sondern nur die berechneten Differenzen und die durch Veraschung erhaltenen Werte mitgeteilt werden.

Die durch direkte Fällung gewonnenen Plasmawerte liegen ausnahmslos höher (außerhalb der Fehlergrenze) als die durch die Veraschung gewonnenen Werte. Von den *Serumwerten* liegen *12% unterhalb, 32% innerhalb* und *56% oberhalb einer Fehlerbreite von ± 0,3 mg%*. 60% der Serumwerte liegen innerhalb ± 0,6 mg%, 76% innerhalb ± 1 mg% der veraschten Proben, Differenzen, die die üblichen klinischen Aussagen in der überwiegenden Zahl der Untersuchungen nicht beeinträchtigen dürften. Die zu niedrigen Werte können durch Verluste beim Waschen und Absaugen der Waschflüssigkeit erklärt werden, wobei beim Waschen des Niederschlags nach direkter Fällung leicht Partikel, die zwar selbst nicht aus Calciumoxalat bestehen, es hingegen eingeschlossen oder adsorbiert halten, verloren gehen können. Die zu hohen Werte finden ihre Begründung in der Anwesenheit Permanganat verbrauchender

Tabelle II. Ca-Bestimmung im Serum durch direkte Fällung und Veraschung.

Zahl der Serumproben	Δ (direkt — verascht) mg% Ca	verascht mg% Ca
3	— 0,4 bis — 0,8	10,6 bis 11,7
8	— 0,3 bis + 0,3	9,2 bis 11,1
14	+ 0,4 bis + 2,1	8,6 bis 11,6

[1] Vergleich von direkter Fällung und Veraschung s. auch *P. Wenger, Ch. Cimerman, P. Borgeaud*: Mikrochemie **14**, 140 (1933). Vergleich von Ausschleudern und Absaugen des Calciumoxalats. Über eine Kombination von, direkter Fällung und Absaugen des Niederschlags vgl. *F. Holtz, H. Gissel E. Roßmann*: Dtsch. Ztschr. Chirurgie, **242**, 521 (1934).

oder Ammonoxalt einschließender oder adsorbierender Substanzen (siehe unten).

A. Veraschung und Herstellung der Aschelösung.

1 ccm Plasma oder Serum wird in einen Platintiegel (20 ccm Inhalt) einpipettiert, der Tiegel auf dem Sandbad mit kleiner Flamme erwärmt und der Inhalt langsam zum völligen Trocknen gebracht. Sodann wird der Platintiegel in einem Porzellantiegel, dessen Boden mit einer dünnen Schicht Sand bedeckt ist (vgl. *K. Stolte* l. c.) erwärmt, bis der Inhalt schmelzend verkohlt und verascht. Nach Beendigung der Rauchentwicklung deckt man den Porzellantiegel mit seinem Deckel zu und erhitzt bis zur schwachen Rotglut des Bodens des Porzellantiegels, wobei zur Beschleunigung der Veraschung der Deckel von Zeit zu Zeit abgenommen und wieder aufgesetzt werden kann. Ist nun der Inhalt völlig verascht (weiß), dann läßt man den Platintiegel in einem unbeschickten Exsikkator erkalten. Nach Befeuchten der Asche mit 2 bis 3 Tropfen destillierten Wassers werden unter Abspülen der Tiegelwände 0,5 ccm 2 n-Salzsäure zugesetzt. Nach Umschwenken des Tiegels bringt man die salzsaure Lösung am Sandbad vorsichtig zur Trockene. Dabei ist vor dem vollständigen Antrocknen darauf zu achten, daß trocknende Kriställchen nicht ab- und wegspringen (Knistern! Zeitweiliges Abheben des Tiegels mit der Pinzette!). Der Tiegelrückstand wird in einer genau gemessenen Menge destillierten Wassers (1,1 oder 1,2 ccm aus einer Mikrobürette) gelöst. Nach kräftigem Umschwenken und kurzem Stehenlassen wird 1 ccm der wäßrigen Lösung in die bekannten Fällungs-Zentrifugenröhrchen (nach *Clark*) überführt. Die Veraschung dauert nach dieser Methode im Durchschnitt 1 Stunde.

B. Fällung und Bestimmung.

Zu der Aschenlösung wird 1 ccm einer gesättigten, filtrierten Ammonoxalatlösung zugesetzt und nach Verstöpseln (Gummi) und Umschwenken mindestens 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann werden 3 ccm destilliertes Wasser zugesetzt und der Niederschlag abzentrifugiert (2500 Touren, 15 Minuten). Man saugt die überstehende Flüssigkeit mit einer am Ende aufgebogenen Glaskapillare ab. 3 ccm 2%igen Ammoniaks werden unter Drehen des schiefgehaltenen Zentrifugenröhrchens zugefügt, wobei der Niederschlag nicht aufgewirbelt wird. Nach Zentrifugieren (10 Minuten) und Absaugen wird der ganze Waschvorgang wiederholt. Nach Zusatz von 1 ccm 4 n-Schwefelsäure und Aufwirbeln des Niederschlags mit einem feinen Glasstab wird in ein Wasserbad von 80° eingestellt und mit 0,005 n-Permanganatlösung so lange titriert, bis eine schwache Rosafärbung 1 Minute bestehen bleibt (Tageslicht). Titriert man über die eben bestehenbleibende Rosafärbung

hinaus (Leerversuch), dann muß die entsprechende Menge abgezogen werden. (Bei unserer in 0,01 ccm geteilten Mikrobürette beträgt ein Tropfen 0,03 ccm). Alle verwendeten Büretten und Pipetten wurden vor Gebrauch mit Wasser ausgewogen. Die Schwefelsäure muß vor den Titrationen auf Permanganatverbrauch geprüft werden.

Tabelle III gibt einige Versuche wieder, die über die Fällungsbedingungen des Calciums aus Standardlösungen bei verschiedenen Zusätzen, variierter Fällungsdauer und Temperatur angestellt wurden, wobei als Grundlage die oben beschriebene Fällung und Waschung des Niederschlags diente. Der Calciumchloridstandard wurde aus eingewogenem Calciumkarbonat (pro analysi) dargestellt und makrogravimetrisch kontrolliert.

Tabelle III. Standardlösung: 10,4 mg% Ca als $CaCl_2$.

Zusatz	Anzahl der Bestimmungen	Fällungsdauer in Stunden	Fällungstemperatur	Mittel mg% Ca	Abweichung d. Mittels vom Standard	Durchschnittliche Streuung um den Mittelwert mg% Ca	Maximale Abweichung vom Mittel mg% Ca
—	62	12	20°	10,4	— 0	0,06	+ 0,1 bis — 0,2
1 ccm 5,3%ig. NH_4Cl	8	12	20°	10,0	— 0,4	0,10	+ 0,1 bis — 0,4
1 ccm 8,2%ig. Na-Acetat	4	12	20°	10,4	± 0	0,12	+ 0,1 bis — 0,2
1 ccm H_2O	3	12	20°	10,2	— 0,2	0,10	+ 0,2 bis — 0,1
—	4	1	20°	10,3	— 0,1	0,50	+ 1,0 bis — 0,7
—	4	1	38°	10,4	± 0	0,07	+ 0,1 bis — 0,1
—	4	2	20°	10,4	± 0	0,07	+ 0,1 bis — 0,2
—	4	5	20°	10,3	— 0,1	0,05	+ 0,1 bis — 0,1
Beim Waschen	6	12	20°	9,2	— 1,2	0,15	+ 0,3 bis — 0,2
aufgewirbelt	4	1	38°	9,3	— 1,1	0,10	+ 0,1 bis — 0,3

Zur vollständigen Fällung aus reinen Lösungen sind bei 20° mindestens 2 Stunden, bei 38° 1 Stunde nötig.[1] Trotzdem bei kurzem Stehen der Mittelwert vom Standard innerhalb der Fehlergrenzen abweicht, ist die Streuung und die maximale Abweichung vom Mittel außerhalb der zulässigen Fehlerbreite. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die bei wiederholtem Aufwirbeln des Niederschlags viel zu niedrig gefundenen Werte (die letzten zwei der Tabelle III) relativ wenig um den Mittelwert streuen.

Der Waschvorgang mit 2%igem Ammoniak bei nicht aufgewirbelten Niederschlägen besteht aus der Diffusion des im Niederschlag vorhandenen Ammonoxalates in die Waschflüssigkeit (vgl. den letzten Versuch der Tabelle VI), aus der Entfernung der geringen Reste Flüssigkeit über dem

[1] *F. Holtz, H. Gissel, E. Roßmann* a. a. O. nehmen die direkte Fällung im Serum bei 30° bis höchstens 35° und 1 Stunde Fällungsdauer vor.

Niederschlag durch Mischung mit der Waschflüssigkeit und schließlich aus der sehr beschränkten Diffusion von Calciumoxalat aus der gesättigten Lösung, die sich um den Niederschlag bildet. Beim Aufwirbeln sind die Lösungsbedingungen für das nun fein verteilte Calciumoxalat weitaus günstiger. Die Differenz zwischen dem in der Standardlösung enthaltenen und dem nach Aufwirbeln wiedergefundenen Calcium beträgt in unseren Versuchen 1,1 bzw. 1,2 mg%. Nach *F. Kohlrausch*[1] beträgt die Löslichkeit von $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ in 1 *l* Wasser bei 18° 5,6 mg (wasserfrei), nach *W. Herz* und *G. Muhs*[2] sogar 34 mg im Liter Wasser. Nach orientierenden Versuchen von *L. Dienes*[3] beträgt die Löslichkeit des Oxalats in 1 ccm einer Lösung von Ammonoxalat, Ammonchlorid und Ammoniak 0,7 bis 1,2 γ. Rechnet man diese Werte auf die von uns zum Waschen verwendeten 6 ccm 2%igen Ammoniaks um, um so einen ungefähren Eindruck von den Verlusten durch Löslichkeit zu erhalten, so erhält man 0,4 bis 0,7 mg%, wobei die Verhältnisse bei Waschen mit reinem Ammoniak ungünstiger liegen als bei der Verwendung von verdünnten Ammonoxalat-Ammoniak-Lösungen.

Tabelle IV.

Nr.	Zusatz	Anzahl der Bestimmungen	Mittel mg% Ca	Abweichung des Mittels vom Standard mg% Ca	durchschnittliche Streuung um das Mittel mg% Ca	Maximale Abweichung vom Mittel mg% Ca
1		4	10,2	0,2	0,05	+ 0,1 bis — 0,1
2		4	10,2	0,2	0,12	+ 0,2 bis — 0,1
3	Aminosren.	8	10,1	0,1	0,1	+ 0,1 bis — 0,3
4	A	4	10,2	0,2	0,05	+ 0,08 bis — 0,03
5	B	4	10,0	0,1	0,08	+ 0,2 bis — 0,04

In Tabelle IV werden die Versuche wiedergegeben, die zur Prüfung der einzelnen Stadien der Veraschung angestellt wurden. Es wurde eine Standardlösung von 10,0 mg% Ca und je 1 ccm verwendet. Unter 1 wurde die Standardlösung in die Platintiegel eingefüllt und in der beschriebenen Weise in die Fällungsröhrchen überführt, um einen Einblick in die beim Überführen möglichen Fehler durch Pipette und Bürette zu erhalten. Unter 2 wurde der Standard eingefüllt, mit Salzsäure in der beschriebenen Weise abgeraucht und überführt. Unter 3 wurde der Standard unter Zusatz von 1 ccm einer Aminosäurelösung (0,1% Cystin, 3,5% Glutaminsäure-HCl, 3,5% Glykokoll, 0,1% Glukose, 0,05% Harnsäure, 0,1% H_2SO_4 und 0,1% H_3PO_4, mit $NaHCO_3$ auf p_H 7,4 eingestellt) verascht und überführt. Unter 4: Zusatz von 1 ccm einer Lösung von 5 mg% Mg als $MgSO_4$ (Lösung A) und 1 ccm einer an Na_2HP_4 und Na_2SO_4 0,1%igen

[1] Ztschr. physikal. Chem. **50**, 356 (1905).
[2] Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3717 (1903).
[3] Biochem. Ztschr. **95**, 131 (1919).

Lösung (Lösung B). Unter 5: Zusatz von 1 ccm B. 1 ccm der Aminosäurelösung verbrauchte ohne Standard bei Verarbeitung auf Calcium 0,05 ccm 0,005 n-$KMnO_4$, um welchen Wert die angegebenen Zahlen korrigiert sind.

Es sind also bei der von uns geübten Veraschung und der Fällung von Calcium in der Aschelösung mit Ammonoxalat *trotz der Anwesenheit von Magnesium und Phosphat* unrichtige Ergebnisse nicht zu befürchten, so daß die häufig geübte Fällung des Ca in essigsaurem Milieu unnötig erscheint.[1]

Mit der beschriebenen Veraschungs- und Fällungsmethode haben wir gegen 800 Bestimmungen in Plasma und Serum ausgeführt, wobei selbstverständlich immer Parallelversuche (getrennt!) mitbestimmt wurden. In Tabelle V geben wir die an je 8 Proben eines Plasma und eines Serums[2] ausgeführten Bestimmungen und außerdem Zusatzversuche mit 1 ccm Standard zu 1 ccm Serum wieder. Hierzu sei bemerkt, daß die häufig in dieser Weise geübten Zusatzversuche keine unbedingte Kontrolle der Methode darstellen, denn es kann eben in eiweißhaltigen Lösungen trotz unrichtiger Bestimmung der zusatzlosen und mit Zusatz versehenen Menge die Differenz richtig erfaßt werden. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Wichtigkeit, daß die Parallelbestimmungen bei direkter Fällung des Calciums aus Plasma und Serum innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen können (vor allem bei gleichmäßig von geübter Hand ausgeführten Versuchen) und doch von den mittels Veraschung ermittelten Werten wesentlich differieren (vgl. die letzten zwei Versuche in Tabelle III).

Tabelle V. Calciumbestimmung in Plasma und Serum und Zusatzversuche.

Zusatz	Zahl der Bestimmungen	Mittel mg% Ca	Durchschnittliche Streuung um den Mittelwert mg% Ca	Maximale Abweichung vom Mittel mg% Ca
	8 (Plasma)	10,0	0,1	+ 0,1 bis — 0,2
	8 (Serum)	10,1	0,1	+ 0,1 bis — 0,1
	2 (Serum)	9,6	0,05	+ 0,05 bis — 0,05
Standard	2	10,0	0	± 0
Standard + + Serum	4	19,7	0,1	+ 0,1 bis — 0,1

Fassen wir das Ergebnis der hier mitgeteilten Calciumbestimmungen in Standardlösungen mit verschiedenen Zusätzen, Plasma und Serum

[1] Vgl. hierzu *A. T. Shohl*, Journ. biol. Chemistry **50**, 527 (1922). Nach *F. Kohlrausch*, a. a. O. beträgt die Löslichkeit von $CaC_2O_4 . H_2O$ 5,6 mg, von $MgC_2O_4 . 2\,H_2O$ 300 mg bei 18° in 1 *l* destilliertem Wasser.

[2] Plasma und Serum stammen von verschiedenen Menschen.

nach der Veraschungsmethode und Fällung in der Aschenlösung zusammen, so ergibt sich einheitlich sowohl für die Bestimmungen in den künstlichen als auch in den Flüssigkeiten biologischer Herkunft *eine maximale Fehlerbreite von ± 0,2 mg%* (*d. i. etwa ± 2%, bei einer durchschnittlichen Streuung von maximal 0,1 mg%*. Diese Methode, die wohl nicht die für den klinischen Gebrauch nötige Handlichkeit und Kürze besitzt, läßt die Hoffnung zu, auch feinere Beziehungen des Calciumstoffwechsels zu erfassen.

Frühere Autoren haben einige Bedenken gegen die Veraschungsmethode geltend gemacht, und zwar die Möglichkeit von Verlusten beim Veraschen durch Verpuffen und weiter die unvollständige Lösung des Ascherückstandes in Salzsäure. Bei den von uns verwendeten verhältnismäßig großen Platintiegeln kann bei vorsichtigem Arbeiten die Verlustgefahr mit Sicherheit vermieden werden, weiters scheint die geübte schonende Art der Veraschung eine völlige Lösung der Asche zu gewährleisten.

Zur Zusammensetzung des Calciumniederschlags aus Plasma und Serum bei direkter Fällung.

Die in Tabelle I niedergelegten Beobachtungen über die beträchtlichen Differenzen zwischen den Calciumwerten aus Plasma und Serum bei direkter Fällung und bei Veraschung gaben Veranlassung, den Oxalatniederschlag aus größeren Plasma- und Serummengen zu untersuchen. Plasma und Serum wurden auch hier nach der Vorschrift von *Kramer-Tisdall* verarbeitet, es wurden aber entsprechend den größeren Mengen passende Zentrifugengläser als Fällungsgefäße benutzt. Außerdem wurde in je 1 ccm das Calcium durch direkte Fällung und Veraschung bestimmt, um einen Einblick in die vorliegende Differenz zu erhalten, wobei aber die uneingeschränkte Übertragung auf die Fällung in großen Mengen nicht möglich ist. Es wurden die Ätherextrakte der gewaschenen Calciumniederschläge auf extrahierbare, Permanganat verbrauchende Substanzen untersucht und außerdem der Stickstoffgehalt der Niederschläge bestimmt (Tabelle VI). Nach der Extraktion der Niederschläge mit den in der Tabelle angegebenen Mengen siedenden Äthers wurde der Äther filtriert und verdunstet, der Rückstand in 1 ccm 4 n-Schwefelsäure aufgenommen und mit 0,005 n-$KMnO_4$ titriert (in Tabelle VI, „Extrakt"). Daneben wurden Kontrollen über den Permanganatverbrauch gleicher Äthermengen (in Tabelle VI, „Ätherkontrolle") und über die extrahierbaren Substanzen aus Oxalatniederschlägen aus Standardlösungen vorgenommen.[1] Nach Abzug des Wertes der Ätherkontrolle konnte die Calciummenge, die dem Permanganatverbrauch entsprach, berechnet werden (in Tabelle VI, „Extrakt korr. mg% Ca"). Nun konnte der Anteil, den die extrahier-

[1] Mit Ausnahme von den Versuchen mit 100 und 500 ccm S_P wurde der gleiche Äther verwendet.

baren Stoffe an der in je 1 ccm bestimmten Differenz Δ haben, annähernd berechnet werden (in Tabelle VI, „% Extrakt von Δ"). Zur Stickstoffbestimmung wurde der Oxalatniederschlag statt mit Ammoniak mit Wasser gewaschen (*Neßler*!) und dann der N-Gehalt nach *Kjeldahl* bestimmt (Kontrolle in Standardlösung 8).

Tabelle VI.

Serum Plasma ccm	Äther zur Extraktion ccm	ccm 0,005 n $KMnO_4$		Extrakt korr. mg % Ca	Δ mg % Ca	% Extrakt von Δ	mg N
		Extrakt	Ätherkontrolle				
80 S_M	3 × 5	1,3	0,12	0,15	0,9	17	—
100 S_P	4 × 5	4,0	0,8	0,32	0,4	80	—
500 S_P	4 × 10	2,5	1,2	0,03	1,2	2	—
500 (Standard 10 mg % Ca)	5 × 10	0,4	0,5	—	—	—	—
1000 (Standard 10 mg % Ca)	5 × 5	0,2	0,2	—	—	—	—
500 S_P	—	—	—	—	0,5	—	1,32
100 P_M	5 × 10	2,0	0,7	0,14	1,3	11	1,68
2000 (Standard 10 mg % Ca)	—	—	—	—	—	—	0,19

S_M = Menschenserum; S_P = Pferdeserum; P = Plasma.

Diese Versuche zeigen, daß ein sehr wechselnder Prozentsatz der Differenz als permanganatverbrauchende Substanz (ungesättigte Fettsäuren u. a.) im Äther wiedergefunden wird. Rechnet man den Stickstoffgehalt des allerdings mit Wasser gewaschenen Niederschlags auf Eiweiß um, so ergibt sich in den beiden untersuchten Niederschlägen ein Eiweißgehalt von 5 und 26%. Der Permanganatverbrauch des Eiweiß wie auch des an dieses adsorbierten Oxalats dürfte eine weitere Aufteilung der Differenz zwischen durch Veraschung und durch direkte Fällung gewonnenen Werten ergeben.

Zusammenfassung.

Die durch direkte Fällung im Blutplasma bestimmten Calciumwerte liegen beträchtlich höher (außerhalb der Fehlerbreite) als die durch Veraschung bestimmten. Die gleiche Differenz, wenn auch in einem geringeren Ausmaß, findet man bei Untersuchung des Serums nach beiden Methoden. Deshalb wird auf die Veraschung im Platintiegel zurückgegriffen und eine genaue Vorschrift für die Veraschung und ebenso für die Fällung in der Aschelösung mit Ammonoxalat ohne weitere Zusätze mitgeteilt. Diese Methode hat, wie durch zahlreiche Analysen an Standardlösungen,

Plasma und Serum gezeigt wird, eine maximale Fehlerbreite von $\pm$ 0,2 mg%, bei einer durchschnittlichen Streuung von 0,1 mg%.

Die zur Aufklärung der Differenz zwischen durch direkte Fällung und durch Veraschung gewonnenen Werten vorgenommenen Versuche machen es wahrscheinlich, daß sie teils von ätherlöslichen permanganatverbrauchenden Substanzen, teils von im Calciumoxalatniederschlag vorhandenem Eiweiß (und von daran adsorbiertem Oxalat) herrührt.

Summary.

Calcium values determined by direct precipitation from blood plasma are considerably higher — beyond the range of error — than those determined by ashing. The same difference, though to a smaller extent, is to be found when serum is analysed following each of the methods mentioned. Therefore, ashing in a platinum crucible has been resorted to and an exact prescription has been given both for ashing and for precipitation. This latter is performed by means of ammonium oxalate, in the solution of the ashes, no additional reagents being used. As a result of numerous analyses carried out in standard solutions, plasma and serum, the maximum range of error of this method has been shown to be $\pm$ 0,2%, the average deviation being 0,1 mg%.

Experiments have been conducted in order to explain the difference between values obtained by direct precipitation, on the one hand, and by ashing, on the other hand. It is probable, in the light of those experiments, that the difference is caused partly by ether-soluble substances consuming permanganate, partly by protein present in the calcium oxalate precipitate (and by oxalate adsorbed by this protein).

Résumé.

Le dosage du calcium dans le plasma du sang par précipitation directe donne des résultats bien plus hauts, que le dosage par incinération. On trouve la même différence, pas aussi grande, il est vrai, si on analyse le sérum d'après ces deux méthodes. Voilà pourquoi les auteurs retournent à l'incinération en creuset de platine et donnent une formule exacte pour l'incinération et de même pour la précipitation de la solution de cendre par l'oxalate d'ammonium, sans autre addition. Les fautes de cette méthode ne sont pas au-dessus de 0,2 mg%, à une dispersion moyenne de 0,1 mg%, ce qui fut démontré par un grand nombre d'analyses de solutions-étalons de plasma et de sérum.

Après de nombreux expériments, pour expliquer la différence entre les résultats, obtenus par précipitation directe et les résultats, obtenus par incinération, les auteurs supposent, que cette différence est causée en partie par des substances solubles en éther et consommant du permanganate, en partie par l'albumine présente dans l'oxalate de calcium précipité (et l'oxalate adsorbé à l'albumine).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *E. Späth.*

Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von nativem Eiweiß.*

Von

F. Feigl und **V. Anger.**

(Eingegangen am 3. Oktober 1937.)

Die zahlreichen bekannten Nachweise von Eiweiß beruhen entweder auf Reaktionen bestimmter Eiweißbausteine (z. B. *Millon*sche Reaktion, Xantoproteinreaktion usw.) oder auf der Fällung bzw. Koagulation von Eiweißlösungen. Reaktionen der ersten Art treten vielfach mit Verbindungen ohne Eiweißcharakter ein und können bei echten Eiweißstoffen ausbleiben. Reaktionen der zweiten Art sind oft nicht charakteristisch für Eiweißlösungen, sondern kommen auch zahlreichen anderen hochmolekularen Stoffen zu. Die vielfach verwendete Biuretreaktion erfolgt außer mit Eiweißstoffen auch noch mit Tri- und höheren Peptiden. Gemeinsam den meisten Eiweißreaktionen ist noch der Umstand, daß sie im allgemeinen unter groben Bedingungen, wie Einwirkung konzentrierter Säuren und Alkalien, und bei Siedetemperatur durchzuführen sind, wodurch natürlich das Eiweißmolekül zerstört wird. Es besteht somit ein Bedürfnis nach einem spezifischen Eiweißnachweis unter *milden Reaktionsbedingungen.*

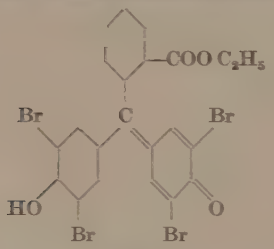
Eine Anregung zur Suche nach einem tunlichst auch in Form einer Tüpfelreaktion durchführbaren Nachweis bot eine Angabe in dem bekannten Lehrbuch der organischen Chemie von *P. Karrer*,[1] derzufolge sich Seide in einer gelben alkoholischen Lösung von Tetrabromphenolphthaleinäthylester (I) blau anfärbt. Wir untersuchten deshalb das Verhalten von Hühner- und anderem Eiweiß gegenüber diesem Ester und fanden in allen Fällen den erwähnten Farbumschlag. Da auch bei Verwendung von nicht destilliertem Wasser (z. B. Brunnen- oder Leitungswasser), ferner bei Zugabe verdünnter Lauge der Farbumschlag auftritt, so verwies dies zunächst darauf, daß hierfür die Alkalität des (amphoteren) Eiweiß bzw. des Wassers verantwortlich sei. Die durch Eiweiß einerseits

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

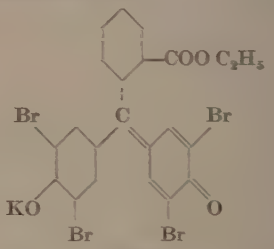
[1] Lehrbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Leipzig. 1936. S. 487.

und alkalisches Wasser andererseits mit dem Ester entstehende Blaufärbung zeigt aber ein unterschiedliches Verhalten gegenüber verdünnter Essigsäure, indem diese die durch Alkali bewirkte Blaufärbung zum Verschwinden bringt, während die durch Eiweiß erzeugte Färbung bestehen bleibt. Diese Feststellung macht es wahrscheinlich, daß der Ester, der nach seinem Verhalten gegenüber OH^- und H^+ (blau $\rightleftarrows$ gelb) als Indikator anzusprechen ist,[1] bei Anwesenheit von Eiweiß eine Verschiebung seines Farbumschlagintervalles erfährt. Derartige Verschiebungen von Indikatorumschlägen durch Eiweißstoffe sind von *S. P. L. Sœrensen*[2] beschrieben worden und werden als „Proteinfehler" bezeichnet; sie beruhen darauf, daß Proteinstoffe infolge ihres amphoteren Charakters saure und basische Farbstoffe binden können. In der Regel sind Proteinfehler bei den üblichen Indikatoren, z. B. Methylrot, gering. Beim Tetrabromphenolphthaleinäthylester scheint der Proteinfehler abnorm hoch zu sein und dies ermöglicht es, wie nachstehend beschrieben, Eiweißstoffe durch Verwertung des Proteinfehlers nachzuweisen. Es ist anzunehmen, daß sich noch andere Indikatoren finden dürften, die gleichfalls große Proteinfehler aufweisen und demnach in analoger Weise verwendbar wären.

Als Reagens verwenden wir eine alkoholische Lösung des Kaliumsalzes von Tetrabromphenolphthaleinäthylester (II).



I (gelb)



II (blau)

Die Lösung des Kaliumsalzes ist blau und wird auf Zusatz von verdünnter Essigsäure gelb (Farbe des freien Esters I); bei Anwesenheit von Eiweiß tritt der Umschlag nach Gelb nicht ein, sondern die Lösung bleibt blau. Die Gelbfärbung erfolgt erst bei einem niedrigeren p_H, beispielsweise nach Zugabe von konzentrierter Essigsäure oder Mineralsäure. Es tritt eine p_H-Verschiebung von 5.5 bis unter 2.9 auf.

Diese Verschiebung des Umschlagpunktes erfolgt nach unseren bisherigen Befunden (s. u.) nur bei Anwesenheit von *nativem Eiweiß*. Eiweißabbauprodukte, wie Aminosäuren, Di- und Tripeptide und Peptone,

[1] Orientierende Messungen ergaben ein Umschlagintervall von p_H 4.5—5.5.

[2] Biochem. Ztschr. **21**, 131 (1909); **22**, 352 (1909); Ergebn. d. Physiol. **12**, 393 (1912). Vgl. auch *I. M. Kolthoff*: Der Gebrauch von Farbenindikatoren, 2. Aufl., Berlin. 1923. S. 148.

reagieren nicht, ebensowenig Amine. Hochmolekulare Alkaloide wirken nur in hoher Konzentration, auch synthetische Arzneimittel, wie Dimethylaminoantipyrin, geben keine Reaktion.

Die Reaktion kann sowohl auf der Tüpfelplatte bzw. im Mikrotiegel als auch auf Papier ausgeführt werden; wir empfehlen die nachstehende Ausführungsart.

Ausführung: Ein Tropfen der auf Eiweiß zu prüfenden Lösung wird auf der Tüpfelplatte oder im Mikrotiegel mit einem Tropfen einer alkoholischen Lösung von Tetrabromphenolphthaleinäthylester versetzt und mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Essigsäure angesäuert, wobei die Farbe der Blindprobe in Hellgelb umschlägt, während bei Anwesenheit von Eiweiß die Farbe mehr oder weniger intensiv blau, bei sehr kleinen Mengen grünlich bleibt.

Reagenzien: 1. 0,1%ige alkoholische Lösung des Kaliumsalzes von Tetrabromphenolphthaleinäthylester.[1]
2. $^1/_5$ n-Essigsäure.

Mittels der vorstehend beschriebenen Reaktion konnten nachgewiesen werden:[2]

0,5 γ Eieralbumin,	1 γ Gliadin,
0,5 γ Hämoglobin,	5 γ Edestin,
0,35 γ Serumeiweiß,	0,5 γ Clupein,
0,5 γ Casein,	0,5 γ Salmin,

Keine Reaktion liefern:

Seidenpepton,	Diglycylglycin,	Leucylglycin,
Leucylglycylglycin,	Leucylthyrosin,	Phenylalanin.

Aus dem Verhalten der bisher geprüften Verbindungen scheint geschlossen werden zu dürfen, daß für den Eintritt einer positiven Reaktion nicht das Vorliegen bestimmter charakteristischer Gruppen oder Bausteine im Eiweißmolekül maßgebend ist, vermutlich auch nicht die in allen Verbindungen enthaltenen Polypeptidketten, sondern offenbar das Gesamtmolekül des betreffenden Eiweißstoffes.

Schließlich sei bemerkt, daß man auch in einem Tropfen Harn mit Hilfe der oben beschriebenen Reaktion den Gehalt an Eiweiß nachweisen kann und daß ein solcher Nachweis empfindlicher und auch eindeutiger ist als die bisher verwendete Probe mit Sulfosalicylsäure. Man kann dem-

[1] Herstellung nach *R. Nietzki* und *E. Burckhardt*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 175 (1897).

[2] Die zur Untersuchung erforderlichen Präparate wurden uns von der Firma Hofmann-Laroche, Basel, zum Teil auch von Herrn Prof. Dr. *E. Waldschmid-Leitz*, Prag, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

nach die Reaktion dazu verwenden, pathologisch erhöhten Eiweißgehalt im Harn festzustellen.

Der vorstehend beschriebene Nachweis ist ein weiteres Beispiel für die Brauchbarkeit von Tüpfelreaktionen zum Nachweis organischer Verbindungen. Daß dieses Gebiet neuerdings eingehender bearbeitet worden ist, geht auf eine Anregung von Prof. *O. v. Fürth*[1] zurück, der gelegentlich der Besprechung eines Spezialwerkes über Tüpfelanalyse den Wunsch ausgesprochen hat, es mögen auch Nachweise organischer, physiologisch und pharmakologisch bedeutsamer Verbindungen mit Hilfe von empfindlichen Tüpfelreaktionen zusammengetragen werden.

Zusammenfassung.

Tetrabromphenolphthaleinäthylester bzw. das Alkalisalz des Esters eignen sich zum Nachweis von *nativem Eiweiß* mit Hilfe einer Tüpfelreaktion. Es entstehen blaue Verbindungen, die gegen verdünnte Essigsäure beständig sind. Es ist wahrscheinlich, daß der Nachweis auf der Auswertung eines Proteinfehlers bei p_H-Indikatoren beruht.

Summary.

Both tetrabromophenolphtalein ethyl ester and the alkali salt of this ester are suitable for detecting *native protein* by means of a spot test. Blue compounds resistent to diluted acetic acid are formed. The principle underlying this test is probably the utilization of a protein error inherent to p_H indicators.

Résumé.

L'éther d'éthyle de la tetra-bromphénolphthaléine et le sol alcalin de l'éther ont les qualités requises pour le décélement de *l'albumine naturelle* à l'aide d'une réaction de tache. Des combinaisons bleues, restant stables à l'addition d'acide acétique dilué, se forment. Il est probable que cette diagnose se fonde sur l'élaboration d'une faute de protéine (Proteinfehler) des indicateurs de p_H.

[1] *O. v. Fürth:* Wien. klin. Wchschr. **44**, 716 (1931). Besprechung von „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" von *F. Feigl*. 1. Aufl. Leipzig. 1931.

Aus der Biologisch-Chemischen Forschungsanstalt, Berlin.

Nachweis und kolorimetrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln u. dgl.*

Von

Th. Sabalitschka.

(Eingegangen am 9. Oktober 1937.)

Seitdem auf meine Anregung verschiedene Ester der p-Oxybenzoesäure[1] in der Konservierung und Antisepsis und auch in der Konservierung von Lebensmitteln in steigendem Maße Anwendung finden, haben sich verschiedene Autoren mit einschlägigen analytischen Methoden befaßt.[2] Schon der qualitative Nachweis, noch mehr die quantitative Bestimmung der Ester setzt ihre Isolierung aus dem Untersuchungsmaterial und ihre anschließende Reinigung voraus. Eine besonders sorgfältige Abtrennung der Ester von allen Begleitstoffen ist für ihre an sich mögliche Bestimmung durch Wägung unerläßlich; die maßanalytische Bestimmung der Ester mit Hilfe besonderer Indikatoren setzt eine Übung im Gebrauch der letzteren voraus. Beide Bestimmungsarten erfordern überdies die Verarbeitung größerer Mengen von Untersuchungsmaterial. Aus diesen Gründen war es angezeigt, nach einer kolorimetrischen Bestimmung der Ester zu suchen, für welche auch kleine Mengen Untersuchungsmaterial ausreichen.

* *Otto von Fürth* zum 70. Geburtstag.

[1] In Anwendung sind vornehmlich folgende p-Oxybenzoesäureester: Nipagin M = Methylester, Nipagin A = Aethylester, Nipasol = Propylester, Nipabenzyl = Benzylester; Nipacombin ist ein Gemisch der Natriumverbindungen des Aethyl- und Propylesters.

[2] *R. Cultrera*: Ind. ital. Conserve aliment. **8**, 292 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 1899. — *F. W. Edwards, H. R. Nanji* und *M. K. Hassan*: Analyst **62**, 178 (1937); Chem. Ztrbl. **1937 I**, 4402. — *Th. v. Fellenberg* und *St. Krauze*: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **23**, 122 (1932). — *R. Fischer* und *F. Stauder*: Pharmaz. Ztg. **75**, 1071 (1930); Mikrochem. **8**, 330 (1930); Ztschr. Unters. Lebensmittel **62**, 658 (1931); **67**, 161 (1934); Ind. ital. Conserve aliment. **8**, 292 (1934); Chem. Ztrbl. **1934 I**, 1899. — *H. Hostettler*: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **23**, 65 (1932). — *I. Kaplan*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1589 (1930). — *L. de Prado*: An. Farmac. Bioquim. **5**, 72 (1934); Chem. Ztrbl. **1935 I**, 3487. — *Th. Sabalitschka*: Ztschr. angew. Chem. **42**, 936 (1929). — *F. Weiß*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **55**, 24 (1928); **59**, 472 (1930).

A. Isolierung der p-Oxybenzoesäureester aus den zu untersuchenden Materialien.

Vor dem Nachweis und der Bestimmung der Ester ist eine Isolierung aus dem Untersuchungsmaterial und eine so weitgehende Reinigung notwendig, daß noch vorhandene Begleitstoffe der Ester nicht mehr stören. Die angewandten Reagenzien machen insbesondere eine restlose Entfernung der Eiweißstoffe notwendig. Die Isolierung und Reinigung der Ester erfordert je nach der Zusammensetzung des Untersuchungsmaterials einen verschiedenen Arbeitsgang. Er ist für vier große Gruppen von Untersuchungsmaterial nachstehend angegeben. Einfach ist er bei wäßrigen, fettfreien Flüssigkeiten oder fettfreien mehr oder weniger festen Materialien. Die Anwesenheit von Fett macht dagegen ein umständlicheres Abscheidungsverfahren der Ester notwendig.

1. Fettfreie flüssige Materialien.

5 g Substanz, hinreichend genau gewogen (es genügt eine 0,1 g noch gut anzeigende Waage), werden unter Nachwaschen mit 15 ccm Wasser in einen Scheidetrichter gebracht, mit 2 ccm 25%iger Schwefelsäure versetzt und zweimal mit je 25 ccm Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge werden auf dem Wasserbad in einer Glasschale langsam bis auf ein kleines Volumen eingeengt, dann die verbliebene Aetherlösung in ein Reagensglas übergeführt und der Aether im Wasserbad vollkommen abgedampft. Der so erhaltene Rückstand dient zum qualitativen Nachweis der Ester. Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung wird der Aether bereits in der Glasschale vollkommen verdampft, der verbliebene Rückstand durch zweimaliges Übergießen mit je 2 ccm kochend heißem Wasser und kurzes Erwärmen der Glasschale auf dem Wasserbad aufgenommen, die Lösung in einem geeigneten graduierten Gefäß (zweckmäßig bereits in dem für die kolorimetrische Bestimmung benutzten Reagensrohr, siehe unter C) gesammelt und nach dem Abkühlen auf 5 ccm ergänzt. Die so erhaltene wäßrige Esterlösung dient zur kolorimetrischen Bestimmung.

Enthält das Untersuchungsmaterial ebenfalls leicht in Aether übergehende organische Säuren (z. B. Salicylsäure!), so schüttelt man vor dem Eindunsten des Aethers mit wenig 5%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung aus, wodurch die Säuren entfernt werden. Durch dieses Verfahren werden auch andere Begleitstoffe (z. B. Farbstoffe), die den Nachweis oder die Bestimmung der Ester stören, beseitigt. Nicht geeignet sind verdünnte Sodalösung oder Lauge, da in diese auch die Ester übergehen.

2. Fettfreie, mehr oder weniger feste Materialien.

5 g Substanz, hinreichend genau gewogen (vgl. 1), vermischt man mit 2 ccm 25%iger Schwefelsäure und extrahiert das Gemisch dreimal

mit je 25 ccm Aether, allenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung, und gießt jeweils den Aether ab oder trennt durch Filtration. Man kann nötigenfalls auch im Soxhlet mit Aether extrahieren. Die auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Aetherauszüge verarbeitet man wie die oben unter 1 erhaltenen aetherischen Ausschüttelungen.

3. Fetthaltige Materialien.

5 g Substanz, hinreichend genau gewogen (vgl. 1), werden unter Nachspülen des Wägegefäßes mit 50 ccm Aether in einen Scheidetrichter mit kurzem Ausflußrohr gebracht und durchgemischt. Das Wägegefäß wäscht man mit 20 ccm und dann mit 15 ccm 5%iger Kalilauge nach, gibt die Lauge ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt durch. Nach hinreichender Trennung beider Schichten läßt man die Lauge sofort ab und säuert mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure an. Ist die Lösung trüb, so versetzt man in Anlehnung an das von *J. Großfeld*[1] für die Benzoesäurebestimmung angegebene Klärungsverfahren mit 6 Tropfen gesättigter Zinksulfatlösung und hierauf mit 2 Tropfen Kaliumferrocyanidlösung, saugt durch ein kleines Kieselgurfilter ab und wäscht mit Wasser nach. Es ist darauf zu achten, daß das Zinksulfat im Überschuß vorhanden ist, da andernfalls mitunter blaue Färbungen entstehen, die die weitere Verarbeitung stören. Zweckmäßig setzt man der Flüssigkeit vor der Filtration etwas Kieselgur zu. Die klare schwefelsaure Lösung schüttelt man zweimal mit der Hälfte ihres Volumens Aether im Scheidetrichter aus und verarbeitet die vereinigten Aetherauszüge nach den unter 1 gemachten Angaben.

Bilden sich beim Ausschütteln des ursprünglichen aetherischen Auszuges mit Lauge Emulsionen, welche die hinreichende Trennung der beiden Phasen verzögern, so findet dabei eine teilweise Verseifung der Ester statt. In solchen Fällen führt man die Ester restlos in freie p-Oxybenzoesäure über und bestimmt dann die erhaltene Säure. Zu diesem Zweck erwärmt man die vom Aether abgetrennte, esterhaltige Lauge noch 15 Minuten auf dem Wasserbade in einem kleinen Kolben unter wiederholtem Durchmischen. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure und klärt, wenn nötig, in der vorher angegebenen Weise. Die klare saure wäßrige Lösung muß aber viermal mit der Hälfte ihres Volumens Aether ausgeschüttelt werden, da die freie p-Oxybenzoesäure infolge ihres im Vergleich zu den Estern geringeren Verteilungskoeffizienten Aether/Wasser schwerer in den Aether übergeht. Die vereinten Aetherauszüge werden weiter, wie unter 1 angegeben, behandelt.

[1] Ztschr. Unters. Lebensmittel **53**, 469 (1927).

4. Emulgierte Materialien.

Soll der Estergehalt einer Emulsion ermittelt werden, so ist diese vorher zu zerstören. 5 g Emulsion, hinreichend genau gewogen (vgl. 1), erwärmt oder kocht man mit der 10fachen Menge Wasser und 5 ccm 25%iger Schwefelsäure. Das erkaltete Gemisch klärt man durch Filtration über Kieselgur unter Zusatz von Zinksulfat und Kaliumferrocyanid in der oben angegebenen Weise, läßt Kieselgurfilter und Filterrückstand bei Zimmertemperatur oder unter gelindem Erwärmen (ohne daß das Fett schmilzt) trocknen, gibt das Filtrat in einen Scheidetrichter, wäscht Filter und Filterrückstand nach hinreichendem Trocknen mit 25 ccm Aether nach, gibt diesen in den Scheidetrichter und schüttelt durch. Nach der Trennung des Aethers von der wäßrigen Schicht gibt man den Aether in einen weiteren Scheidetrichter, wäscht nochmals Filter und Filterrückstand mit dem gleichen Aethervolumen und schüttelt anschließend damit das Filtrat in gleicher Weise aus. Die beiden Aetherauszüge werden vereinigt, mit 35 ccm Lauge extrahiert und nach 3 weiterverarbeitet.

Für die Aetherextraktion ist das Vorliegen der Ester selbst erforderlich; sie dürfen also nicht an Basen gebunden sein. Sofern das Probegut freie Basen enthält oder die Ester in Form ihrer Natriumverbindungen u. dgl. einem nicht hinreichend sauren Material zugesetzt wurden, muß bei der Isolierung der Ester freigemacht werden. Daher säuert man die fettfreien Materialien bei 1 und 2 mit Schwefelsäure an. Ebenfalls zur Vermeidung von Verlusten an Ester in Form von in Aether nicht löslichem Phenolat muß bei fetthaltigem Material nach der Aufnahme mit Aether das Wägegefäß nochmals mit Lauge nachgewaschen werden. Bei der unter 4 beschriebenen Verarbeitung einer Emulsion wird durch die dabei angewandte Schwefelsäure vielleicht vorhandenes Phenolat bereits zerlegt.

B. Qualitativer Nachweis der p-Oxybenzoesäureester.

Zum qualitativen Nachweis der p-Oxybenzoesäureester bediente man sich bereits wiederholt der für phenolische Hydroxylgruppen bekannten Färbung mit Quecksilbersalz und salpetriger Säure. Es sind folgende Reagenzien im Gebrauch und für den Esternachweis bereits verwendet:

I. *Millons* Reagens:

1 Teil Hg wird in 1 Teil rauchender HNO_3 gelöst, die Lösung mit 2 Teilen Wasser verdünnt und hierauf filtriert.

II. *Denigès'*, *v. Fellenbergs* und *Krauzes* Reagens:

a) 5 g HgO löst man in einem Gemisch von 20 ccm konz. H_2SO_4 und 100 ccm Wasser unter Erhitzen bis zum beginnenden Sieden;

b) 2 g $NaNO_2$ löst man auf 100 ccm Wasser.

III. *Nickels* Reagens:

7 Teile $HgCl_2$, 4 Teile $NaNO_2$ löst man in 89 Teilen Wasser.

Bei der unter A beschriebenen Isolierung der p-Oxybenzoesäureester bzw. p-Oxybenzoesäure aus dem zu untersuchenden Material erhält man die Ester bzw. die Säure als Rückstand beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung. Zum qualitativen Nachweis versetzt man den Eindampfrückstand im Reagensglas mit je 1 ccm eines der Reagenzien I bis III und erhitzt im kochenden Wasserbad, und zwar bei Verwendung von I 1 Minute, von IIa 2 Minuten lang mit anschließendem Zusatz eines Tropfens von IIb, bei Verwendung von III 10 Minuten lang. Für die kolorimetrische Bestimmung wird der Aetherrückstand, wie unter A angegeben, auf ein bestimmtes Volumen Wasser gelöst und diese Lösung zwecks kolorimetrischer Prüfung mit I gemäß der in Abschnitt C gegebenen Anleitung behandelt.

Alle drei Reagenzien geben bei Anwesenheit von p-Oxybenzoesäureestern unter obigen Bedingungen stets eine rote Färbung, deren Intensität von der vorhandenen Estermenge und der Dauer des Erhitzens abhängt. Ein geringer Unterschied besteht nur im Verhalten der roten Färbung beim nachträglichen Durchschütteln der erkalteten roten Flüssigkeit mit Aether.

Reagens I: Der Aether färbt sich rosarot bis rot, die rote Farbe verschwindet nicht aus der wäßrigen Schicht.

Reagens II: Der Aether färbt sich gelb, die wäßrige Flüssigkeit bleibt rot gefärbt.

Reagens III: Der Aether färbt sich rosaviolett bis rot, die wäßrige Schicht ist nach dem Ausaethern orangegelb gefärbt.

Das Ausschütteln mit Aether kann, wie schon früher von mir gezeigt wurde,[1] zur Unterscheidung der Ester von Vanillin, das mit diesen Reagenzien dieselben Färbungen gibt, dienen. Bei der mit *Nickels* Reagens erhaltenen Färbung färbt sich, wie bereits erwähnt, der Aether rosaviolett bis rot, die wäßrige Schicht orangegelb; bei öfterem Ausaethern wird sie fast farblos. Rührte die rote Färbung von Vanillin her, so färbt sich der Aether blauviolett und bleibt die wäßrige Schicht kirschrot gefärbt.

Die p-Oxybenzoesäure, die bei der unter A beschriebenen Isolierung der Ester mitunter statt der Ester erhalten wird, verhält sich gegen Reagens I und II ebenso wie die Ester, allerdings ist diese Färbung weniger beständig. Mit Reagens III gibt p-Oxybenzoesäure nach längerem Erhitzen eine orangegelbe bis rote Färbung, die nicht in Aether übergeht; der Aether färbt sich höchstens schwach grüngelb.

Es konnten nachgewiesen werden mit:

Millons Reagens (I)	0,001 mg	p-Oxybenzoesäure	(bzw. Ester)
Denigès-Fellenberg-Krauzes Reagens (II)	0,005 „	„	(„ „)
Nickels Reagens (III)[2]	0,025 „	„	(„ „)

[1] Ztschr. angew. Chem. **42**, 939 (1929).

[2] Vgl. hierzu *Th. v. Fellenberg* und *St. Krauze*: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **23**, 123 (1932).

C. Kolorimetrische Bestimmung der p-Oxybenzoesäureester.

Zur kolorimetrischen Bestimmung dient die unter A erhaltene wäßrige Lösung des Aetherrückstandes. Die Ester geben bei gleicher molarer Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen mit den Reagenzien I bis III Färbungen von gleicher Intensität. Für die kolorimetrische Bestimmung erwies sich *Millons* Reagens am geeignetsten.

Die Intensität der Färbung ist bei gleicher Estermenge von der Höhe und der Einwirkungsdauer der Temperatur abhängig, sie steigt mit beiden an. Der kolorimetrische Vergleich ist beim erreichbaren Maximum der Farbintensität schwer oder nicht durchführbar, da dann die Unterschiede der Farbintensität verschiedener Esterkonzentrationen weniger bemerkbar sind. Daher ist auch ein Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100°, das zwar die Erhitzungsdauer auf 15 Minuten abzukürzen gestattet, nicht zweckmäßig; es besteht die Gefahr, daß die Farbintensität zu rasch zunimmt und dadurch der Vergleich gestört wird. Es wird somit das Reaktionsgemisch nur einer Temperatur von 37° (Brutschranktemperatur) ausgesetzt. Als Vergleichslösungen dienen wäßrige Lösungen von Nipagin M (bzw. der freien p-Oxybenzoesäure, falls diese vorliegt). Man verwendet 0,1%ige Lösungen beider als Stammlösungen, die man verschieden stark verdünnt. Die Ester werden in der Konservierung von Lebensmitteln nur selten in einer 0,1% überschreitenden Konzentration angewendet. Da die unter A beschriebene Isolierung stets von 5 g Substanz ausgeht und die isolierten Ester für die kolorimetrische Bestimmung auf 5 ccm Wasser gelöst werden, kann die Konzentration dieser Lösung an Ester bzw. Säure ebenfalls kaum über 0,1% liegen. Wäre aber die Esterkonzentration in dem zu untersuchenden Material doch höher, dann müßte die Lösung des Aetherrückstandes nicht auf 5, sondern auf 10 oder nötigenfalls 20 ccm mit Wasser verdünnt werden. 5 ccm dieser Verdünnungen dienen zur kolorimetrischen Bestimmung. Die Konzentration des untersuchten Materials an Ester ist dann zwei- bzw. viermal so hoch wie die für die verdünnte Lösung des Aetherrückstandes gefundene Konzentration an Ester bzw. p-Oxybenzoesäure.

Die Stammlösung von 0,1%-Nipagin bzw. p-Oxybenzoesäure wird in 10 Stufen mit Wasser verdünnt, so daß 10 Vergleichslösungen im Konzentrationsbereich 0,01 bis 0,1% bereitstehen.

Zur Bereitung der Stammlösung löst man genau 0,1 g Nipagin M bzw. p-Oxybenzoesäure in 80 ccm Wasser unter Erhitzen, gibt die heiße Lösung in einen 100-ccm-Meßkolben, füllt nach Erkalten unter Nachwaschen des Lösungsgefäßes auf 100 ccm auf und mischt gut durch. Die Stammlösung von Nipagin M ist längere Zeit haltbar, die der p-Oxybenzoesäure muß jedesmal frisch bereitet werden, da sie durch Mikroben zersetzt wird.

Die kolorimetrische Bestimmung führt man in Reagensröhren von ungefähr 13 cm Länge und 1,2 cm innerem Durchmesser aus. Ist bei dem für die Aufnahme der zu untersuchenden Lösungen bestimmten Reagensrohr ein Volumen von 5 ccm markiert, so kann man die gemäß A erhaltenen je 2 ccm Lösungen des Rückstandes direkt im Rohr nach dem Abkühlen auf 5 ccm ergänzen. Zur Herstellung der Vergleichsskala beschickt man derartige Reagensrohre mit den in der Tabelle angegebenen Mengen Stammlösung und Wasser und mischt gut durch, wobei man die Flüssigkeiten mit einer geeichten, in 0,1 ccm eingeteilten Pipette abmißt. Die Tabelle gibt die Konzentrationen der Vergleichslösungen an Ester bzw. p-Oxybenzoesäure an.

Vergleichslösung							Konzentration an Ester bzw. Säure
0,5	ccm	Stamml.	+ 4,5	ccm	Wasser		0,01
1	„	„	+ 4	„	„		0,02
1,5	„	„	+ 3,5	„	„		0,03
2	„	„	+ 3	„	„		0,04
2,5	„	„	+ 2,5	„	„		0,05
3	„	„	+ 2	„	„		0,06
3,5	„	„	+ 1,5	„	„		0,07
4	„	„	+ 1	„	„		0,08
4,5	„	„	+ 0,5	„	„		0,09
5	„	„	+ 0,0	„	„		0,10

Mit diesen Vergleichslösungen ansteigender Konzentration führt man ebenso wie mit der zu prüfenden Lösung die Reaktion mit *Millons* Reagens aus, wobei man sämtliche Reaktionsgemische zu gleicher Zeit herstellt. Man versetzt alle Lösungen mit genau 0,05 ccm konz. Salpetersäure und 0,5 ccm *Millons* Reagens (Mikropipette) in der angegebenen Reihenfolge und mischt nach jedem Zusatz gut durch. Der Zusatz an Salpetersäure ist genau einzuhalten, er soll das Ausscheiden von Quecksilberoxyd verhindern, er beeinflußt aber auch die Färbung. Sämtliche Mischungen bringt man, zweckmäßig auf einem geeigneten Reagensglasträger, sofort in eine Temperatur von 37° und führt nach 1 und 2 Stunden den Vergleich der Farbintensität aus, gegebenenfalls noch nach weiterer Aufbewahrung der Reaktionsgemische bei Zimmertemperatur, aber nicht später als nach 24 Stunden. Beim Vergleich der Färbung der zu untersuchenden Lösung mit den Färbungen der Vergleichsskala hält man die Lösungen vor einen weißen Hintergrund oder man benutzt den Komparator nach *Michaelis*, wobei man das Blauglas entfernt und gegen das Tageslicht durchsieht. Man stellt fest, welche Lösung der Vergleichsskala eine Färbung gleicher Intensität wie die zu prüfende Lösung gibt. Die Konzentration der Lösung der Vergleichsskala entspricht dann der Konzentration der zu prüfenden

Lösung. Es lassen sich für die zu prüfende Lösung auch noch Farbintensitäten erkennen, die zwischen den Farbintensitäten zweier aufeinanderfolgender Vergleichslösungen liegen, so daß man die Konzentration der zu prüfenden Lösung noch genauer schätzen kann. Es sind somit noch Konzentrationsunterschiede von mindestens 0.005% gut meßbar.

Liegt der Methylester in dem zu untersuchenden Material vor und wurde die zu prüfende Lösung auf 5 ccm ergänzt, so entspricht die so gefundene Konzentration dieser Lösung an Ester der Konzentration des Esters in dem zu untersuchenden Material. Lag der Estergehalt des Materials über 0.1%, mußte man daher die zu prüfende Lösung auf 10 oder 20 ccm vor dem kolorimetrischen Vergleich verdünnen, so ist die Esterkonzentration des zu untersuchenden Materials zwei- bzw. viermal so hoch, als sie für die zu prüfende Lösung gefunden wurde.

Bei Anwesenheit eines anderen Esters ergibt sich dessen Konzentration in dem zu untersuchenden Material durch Multiplikation der durch den Vergleich gefundenen Nipaginkonzentration mit $\frac{a}{152}$, wobei a das Mol.-Gewicht des vorliegenden Esters ist. Da in der Konservierung der Lebensmittel häufig Mischungen von Aethyl- und Propylester in etwas wechselnden Mischungsverhältnissen angewandt werden und eine Unterscheidung beider schwer durchführbar und nicht notwendig ist, rechnet man in solchen Fällen mit dem mittleren Mol.-Gewicht beider Ester, also mit $a = 173$.

Mußte die Vergleichslösung mit p-Oxybenzoesäure zubereitet werden, da diese isoliert war, so ist der Estergehalt des zu untersuchenden Materials in gleicher Weise durch Multiplikation der beim Vergleich gefundenen Konzentration mit $\frac{a}{156}$ zu berechnen, wobei a wiederum das Mol.-Gewicht des vorhandenen Esters bzw. Estergemisches ist. Der Wert 156 berücksichtigt den für die p-Oxybenzoesäure des Handels üblichen Gehalt von 1 Mol Wasser.

Wurde beim Vorhandensein der höheren Ester oder bei der Isolierung von p-Oxybenzoesäure die zu untersuchende Lösung des Aetherrückstandes nicht auf 5 ccm, sondern notwendigerweise auf 10 bzw. 20 ccm ergänzt, so wäre das vorerst erhaltene Produkt noch mit 2 bzw. 4 gemäß den obigen Angaben beim Methylester zu multiplizieren, um die Konzentration des Esters in dem untersuchten Material zu finden.

Zusammenfassung.

Es werden Verfahren angegeben, um Ester der p-Oxybenzoesäure aus je 5 g verschiedener Materialien zu isolieren und anschließend daran nachzuweisen und kolorimetrisch zu bestimmen. Zum Nachweis werden Phenolreagenzien nach *Millon*, *Denigès-Fellenberg-Krauze* und *Nickel*

verwendet, mit deren Hilfe 0,001 bis 0,025 mg p-Oxybenzoesäure bzw. Ester nachgewiesen werden können. Die *Millon*sche Reaktion gestattet auch kolorimetrische Bestimmung der p-Oxybenzoesäure bzw. ihrer Ester mit einer Genauigkeit von 0,005%, bezogen auf die Konzentration derselben in dem Untersuchungsmaterial.

Summary.

By means of the procedures given in this paper, p-oxybenzoic acid esters can be isolated from 5 g. samples of various materials, and subsequently detected and determined colorimetrically. The phenol reagents suggested by *Millon, Denigès-Fellenberg-Krauze,* and *Nickel* are used for detection. 0,001—0,025 mgs. of p-oxybencoic acid, and its esters, respectively, can be recognized with the help of those reagents. At last, a colorimetric procedure based on *Millon*'s reaction has been developed. It allows to determine p-oxybenzoic acid or its esters. The error amounts to 0,005% of the concentration of the acid (or ester) present in the material tested.

Résumé.

L'auteur indique des méthodes, pour isoler des éthers de l'acide p-oxybenzoique dans des échantillons de 5 g de différentes matières, ainsi que pour leur décèlement et dosage colorimétrique. Pour ce décèlement il emploie des réactifs de phénol selon *Millon, Denigès-Fellenberg-Krauze* et *Nickel*, à l'aide des quels on peut déceler 0,001—0,002 mg d'acide p-oxy-benzoique et de ses éthers. La réaction de Millon permet de même de doser colorimétriquement l'acide p-oxy-benzoique et ses éthers avec une exactitude de 0,005%, par rapport à la concentration en laquelle l'acide (ou son éther) se trouve dans l'échantillon.

Sammelreferat.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

Die quantitative Mikro-Mineralanalyse und ihre Ergebnisse.

Von

F. Hecht.

(Eingegangen am 17. August 1937.)

Während die anorganische quantitative Mikroanalyse naturgemäß in ihren Anfängen sich auf die Bestimmung einzelner Bestandteile und Elemente in einfachen anorganischen Salzen, organischen Verbindungen oder in Substanzen hauptsächlich biologischer, mineralischer oder technologischer Herkunft beschränkt hatte, trat sehr bald das Bedürfnis nach der Ausführbarkeit von Trennungen auf. Diese wurden ermöglicht, sobald die mikroanalytische Arbeitstechnik durch die Methoden von *J. Donau* (Platinfilterschälchen) und *F. Emich* (Filterstäbchen) bereichert worden war, welche beide, jede in ihrer Art, die Ausführung mikrochemischer *Filtrationen* gestatteten. Die quantitative anorganische Mikroanalyse war dadurch instand gesetzt worden, der Mikrokolorimetrie und der Mikromaßanalyse eine zweifellos ebenbürtige *Mikrogravimetrie* an die Seite zu stellen. In raschem Ausbau — in einem Zeitraum von kaum 10 Jahren — erwuchs aus der Dringlichkeit der Problemstellungen eine Mikro-Mineral- und Legierungsanalyse. Dieses Sammelreferat über die Mikro-Mineralanalyse umfaßt daher bereits an die 40 Veröffentlichungen, in denen Arbeitstechnik, Methoden und Anwendungen dieses Zweiges der Mikrochemie oder die mineralogischen Auswertungen von Forschungen auf diesem Gebiet behandelt worden sind.

Die ersten Versuche, kleine Mineralmengen mit Hilfe von Mikromethoden zu analysieren, wurden von *A. A. Benedetti-Pichler* und seinen Mitarbeitern unternommen. Sie setzten sich die Analyse eines Berylliumsilicophosphates zum Ziel. Im Jahre 1930 erschien die erste dieser Arbeiten,[1] in der die Trennung und Bestimmung von P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO und BeO behandelt wurde. Eingewogene Mengen reinster Sub-

[1] *A. A. Benedetti-Pichler* und *Frank Schneider*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 1 (1930).

stanzen, deren Gehalt an dem zu bestimmenden Element vorher ermittelt wurde, dienten zur Überprüfung der einzelnen Trennungs- und Bestimmungsmethoden, bevor die eigentliche Analyse des Minerals begonnen wurde. Bei allen Versuchen wurde ausschließlich die *Emich*sche Methode der Mikrobecher und Filterstäbchen[1] sowie die bekannte mikrochemische Waage von *W. F. Kuhlmann* benutzt. Zunächst wurden einige Milligramm KH_2PO_4 als Phosphorammonmolybdat nach der Methode von *H. Lieb*[2] bestimmt, die jedoch kleinen Abänderungen unterworfen wurde, indem nicht das *Pregl*sche Filterröhrchen, sondern ein gläserner Mikrobecher und ein Filterstäbchen verwendet wurden. Ferner erfolgte die Trocknung des mit Alkohol und Äther gewaschenen Niederschlages nicht nach *Lieb* in einem Vakuumexsikkator, sondern in dem von *A. A. Benedetti-Pichler*[3] beschriebenen Trockenrohr. Die so erhaltenen Resultate waren durchaus befriedigend. Die Bestimmung des Aluminiums erfolgte mit 8-Oxychinolin (Oxin),[4] ebenso die des Eisens. Letzteres, allein gefällt, lieferte einen Niederschlag, der zum Durchlaufen durch das Filter neigte. Bei großem Überwiegen von Aluminium (mindestens im Verhältnis 10 : 1) hingegen war der Oxinniederschlag gut filtrierbar. Größere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Berylliums. Nach sorgfältigem Studium verschiedener makroanalytischer Verfahren entschieden sich die Autoren für eine Mikrobestimmung des Berylliums als wasserfreies Sulfat. Es gelang, eine Vorschrift auszuarbeiten, die darauf beruhte, daß eine Berylliumsulfatlösung in einem Mikrobecher, der sich in einem Metallblock in einer genau passenden Aushöhlung befand, unter Aufblasen von Luft eingedampft und schließlich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln mit Schwefelsäure abgeraucht wurde. Der Rückstand wurde durch eine Makrobestimmung nach *L. Moser* und *J. Singer*[5] kontrolliert. Für die Mikrobestimmung des Magnesiums wurde ein makroanalytisches Verfahren von *L. W. Winkler*,[6] der das Magnesium als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ wägt, für die Zwecke der Mikroanalyse entsprechend umgearbeitet. Als Testsubstanz diente dabei $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Weitere Versuche bezogen sich auf die Trennung von Beryllium und Aluminium. In einer größeren Zahl von Analysen wurde nachgewiesen, daß eine Mikrotrennung des Aluminiums (als Kaliumalaun angewendet) von Beryllium mittels Oxins ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Das Aluminium wurde dabei als Oxinverbindung bestimmt. Die Oxinfällung des Magnesiums in der Mikro-

[1] *F. Emich*: Lehrbuch der Mikrochemie. München 1926; derselbe: Mikrochemisches Praktikum. München 1931.

[2] Siehe *F. Pregl-H. Roth*: Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935.

[3] *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem., *Pregl*-Festschrift, 6 (1929).

[4] *A. A. Benedetti-Pichler*: Ebenda.

[5] *L. Moser* und *J. Singer*: Monatsh. Chem. **48**, 673 (1927).

[6] *L. W. Winkler*: Ztschr. angew. Chem. **31**, 211 (1918).

ausführungsform nach *R. Strebinger* und *W. Reif*[1] wurde zur Trennung von Beryllium heranzuziehen versucht, welch letzteres mit Hilfe von Weinsäure in Lösung gehalten wurde. Dieses Verfahren bewährte sich aber nicht, da der so entstandene Magnesiumoxinniederschlag äußerst feinkristallin war und daher das Filter verstopfte und ausreichendes Waschen verhinderte. Nach *A. Kling* und *A. Lassieur*[2] ist eine Trennung des Aluminiumhydroxydes von Magnesiumsalzen auch bei Abwesenheit von Ammonsalzen möglich, wenn das p_H der Lösung genau 7 beträgt. Es konnte nun gezeigt werden, daß auch eine Trennung des Berylliums vom Magnesium auf diese Weise erreichbar ist. Die in einem Mikrobecher gelösten Sulfate von Beryllium und Magnesium, deren Lösung ganz schwach salzsauer und mit einem Tropfen Methylrot versetzt war, wurden auf einem Wasserbad erwärmt. Ein Strom ammoniakhaltiger Luft wurde mittels eines Kapillarrohres über die Oberfläche der Lösung geleitet. Nach einigen Minuten war das Beryllium quantitativ als Hydroxyd gefällt und die Lösung durch den Umschlag des Indikators gelb gefärbt. Unter Einhaltung der genau angegebenen Arbeitsbedingungen gelang es, im Filtrat das Magnesium als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Schwierig war die Entfernung des Molybdäns nach der Fällung der Phosphorsäure mit Ammonmolybdat. Folgender Weg wurde versucht: das in einer Quarzschale eingedampfte Filtrat der Phosphorsäurefällung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt und in eine Art Mikrodruckflasche (Abbildung im Original) übergespült. In diese wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet und dann nach dem Vorbild des Makroverfahrens das verschlossene Gefäß auf dem Wasserbad erhitzt. Das Molybdänsulfid wurde hierauf filtriert und das Filtrat neuerlich in der gleichen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dieses Vorgehen wurde solange fortgesetzt, bis Schwefelwasserstoff keine neuerliche Fällung mehr bewirkte. Zum Schluß der besprochenen Arbeit ist ein Schema für die geplante Gesamtanalyse des zur Untersuchung vorliegenden Minerals angegeben, wobei SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, BeO und MgO berücksichtigt werden.

In einer zweiten Arbeit[3] setzten *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler* die vorstehenden Untersuchungen mit Versuchen über die Trennung und Bestimmung von P_2O_5 und Al_2O_3 fort. Um die Verwendung eines empirischen Faktors bei der Bestimmung der Phosphorsäure zu vermeiden, lösten sie den Phosphorammonmolybdatniederschlag in Ammoniak und fällten ihn mit Magnesiamixtur um (Bestimmungsform $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Die näheren Einzelheiten sind an anderer Stelle[4]

[1] *R. Strebinger* und *W. Reif*: Mikrochem., *Pregl*-Festschrift 319 (1929).
[2] *A. Kling* und *A. Lassieur*: Ztschr. analyt. Chem. **71**, 135 (1927).
[3] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem. **9**, 324 (1931).
[4] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 41 (1931).

eingehend beschrieben. Zum Zwecke der quantitativen Ausfällung der Phosphorsäure als Phosphorammonmolybdat einerseits, der Vermeidung eines allzu großen Molybdänüberschusses anderseits benutzten die Autoren nunmehr das 8%ige Ammonmolybdatreagens von *H.* und *W. Biltz*.[1] Beleganalysen von KH_2PO_4 zeigten gute Ergebnisse. Die Entfernung des Molybdäns wurde nicht mehr in schwefel-, sondern in salzsaurer Lösung vorgenommen, die nach Angabe der Autoren die besten Bedingungen dafür bieten soll. Es wurde dabei eine etwas abgeänderte Form der Mikrodruckflasche benutzt, indem mehrmals hintereinander die Lösung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann unter Druck auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Im Filtrat der Molybdänsulfidfällung wurde nach Entfernen des Schwefelwasserstoffs und der überschüssigen Salzsäure auf dem Wege des Eindampfens das Aluminium mittels Oxins bestimmt, doch fielen die Werte infolge Verunreinigung des Niederschlages mit Eisenoxychinolat etwas zu hoch aus. Da diese Verunreinigungen offenbar aus den Reagenzien stammten, wurden die Salpeter- und Salzsäure durch Destillation in Quarzgefäßen gereinigt, das Ammonnitrat umkristallisiert und der Schwefelwasserstoff aus Stahlbomben in einen Gasometer gefüllt und erst durch Wasser, dann durch ein Baumwollfilter geleitet. Versuche an wenigen Milligrammen KH_2PO_4 und $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ zeitigten nunmehr richtige Ergebnisse.

In einer dritten Veröffentlichung beschreiben *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*[2] den endgültigen Analysengang, dessen einzelne Schritte sie mit Analysen an Substanzen und Lösungen bekannten Gehaltes belegen. An einer Berylliumsulfatlösung wurde die Bestimmung des Berylliums als wasserfreies Sulfat ausgeführt, hierauf wurde Beryllium erst durch einen Strom ammoniakhaltiger Luft als Hydroxyd gefällt und dieses dann nach Lösen in verdünnter warmer Schwefelsäure in $BeSO_4$ übergeführt. Sodann wurde die Trennung und Bestimmung des Berylliums und Aluminiums mit Hilfe der Berylliumsulfatlösung und festen Alauns $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ausgearbeitet. Die Fällung des Aluminiums erfolgte mit Oxin, im Filtrat wurde das überschüssige Oxin mittels konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zerstört, der Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht und als $BeSO_4$ gewogen. Der nächste Schritt war die Trennung und Bestimmung von Beryllium und Magnesium. Es dienten dazu die Berylliumsulfatlösung und festes $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Beryllium wurde als Hydroxyd gefällt, in das wasserfreie Sulfat übergeführt und im Filtrat des $Be(OH)_2$ das Magnesium als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bestimmt. Es folgte die Trennung und Bestimmung von Aluminium und Magnesium, wobei wieder Alaun und Magnesiumsulfatheptahydrat als Testsubstanzen dienten. Nach

[1] *H.* und *W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen. S. 189. Leipzig 1930.

[2] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem. **11**, 200 (1932).

Oxinfällung des Aluminiums und Zerstörung des im Filtrat befindlichen überschüssigen Oxins mit Salpeter- und Schwefelsäure wurde das Magnesium in der bisherigen Weise als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bestimmt. Hierauf wurde an Alaun, Berylliumsulfatlösung und Magnesiumsulfatheptahydrat die Trennung und Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Magnesium ausgearbeitet. Aluminium wurde mittels Oxins bestimmt, im Filtrat das überschüssige Oxin in der angegebenen Weise zerstört und die Trennung des Berylliums vom Magnesium, wie vorhin beschrieben, vorgenommen. Nunmehr wurden Kaliumphosphat, Alaun, Magnesiumsulfatheptahydrat und Berylliumsulfatlösung eingewogen bzw. zupipettiert, die Phosphorsäure durch Fällung als Phosphorammonmolybdat und Überführung in $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ bestimmt, in der früher beschriebenen Weise aus dem Filtrat das Molybdän entfernt und dann die Trennung und Bestimmung von Aluminium, Beryllium und Magnesium, wie vorstehend angegeben, durchgeführt. Der letzte Schritt war die Einbeziehung der Kieselsäure. Zu diesem Zweck wurden Alaun, Magnesiumsulfatheptahydrat, Kaliumphosphat und gefällte, scharf ausgeglühte Kieselsäure in einen Mikroplatintiegel eingewogen und Berylliumsulfatlösung hinzupipettiert. Nach Eindampfen zur Trockene wurde ein Sodaaufschluß ausgeführt. Die Schmelze wurde mit Salpetersäure zersetzt und die Kieselsäure nach *E. Schwarz-Bergkampf*[1] filtriert und bestimmt. Im Filtrat erfolgte die Trennung und Bestimmung der Phosphorsäure sowie des Aluminiums, Berylliums und Magnesiums genau in der schon angegebenen Weise. Da die bei zwei derartigen Analysen erzielten Ergebnisse äußerst günstig ausfielen, konnte nunmehr die Analyse des zur Untersuchung vorliegenden Minerals Kolbeckit vorgenommen werden. Das gesamte Material bestand aus einem Kristall im Gewicht von 27 mg. Davon wurden 2 mg für eine qualitative Analyse verwendet, die nach ähnlichen Methoden vorgenommen wurde. Es ergab sich folgende Zusammensetzung des Minerals: SiO_2, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, BeO, CaO, ferner Spuren von MgO und Na_2O sowie Wasser. 3 bzw. 3,5 mg Mineralpulver wurden in einen Mikroplatintiegel eingewogen und mit Salpetersäure zersetzt. Der unlösliche Rückstand wurde geglüht und gewogen und die Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure und Salpetersäure bestimmt. Der sehr geringe Rückstand wurde mit wenig Soda aufgeschlossen. Die Schmelze löste sich klar in Salpetersäure. Diese Lösung wurde mit dem Filtrat von der Gangart vereinigt und nach dem Wegdampfen der überschüssigen Salpetersäure konnten Phosphorsäure, Aluminium und Beryllium nach den früher ausgearbeiteten Methoden bestimmt werden. Beim Aluminiumoxin befand sich in diesem Falle auch das Eisenoxin. Der gemeinsame Oxinniederschlag wurde daher in Salzsäure gelöst, nach Eindampfen das Oxin mittels Salpeter- und Schwefelsäure zerstört, der Rückstand in verdünnter Salz-

[1] *E. Schwarz-Bergkampf*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 268 (1930).

säure gelöst und das Eisen nach *A. A. Benedetti-Pichler*[1] mit $^4/_{1000}$ n-Bichromatlösung unter Benutzung von Diphenylamin als Indikator mikromaßanalytisch bestimmt. Abweichend von den Testsubstanzgemischen, an denen der Analysengang ausgearbeitet worden war, war in dem Mineral auch noch etwas Calcium enthalten. Dieses wurde im Filtrat des $Be(OH)_2$ nach *A. A. Benedetti-Pichler*[2] als Calciumoxalat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ bestimmt. Im Filtrat wurde die Fällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat versucht, doch fiel kein Niederschlag aus, was in Übereinstimmung mit der qualitativen Untersuchung stand, die nur Spuren Magnesium erwiesen hatte. Der Wassergehalt des Minerals wurde an Einwaagen von 1 bzw. 0,25 mg als Glühverlust im Platintiegel bzw. im Platinschiffchen, das in einem Verbrennungsrohr erhitzt wurde, ermittelt. Die beiden derart ausgeführten Gesamtanalysen des Kolbeckits ergaben sehr gute Übereinstimmung in den Einzelbestandteilen und eine mittlere Gesamtsumme von 100,10%.

In einem Vortrag[3] anläßlich der 44. Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker in Wien berichtete *F. Graßner* über die Anwendung der Mikrochemie in der chemischen Industrie. Er erwähnte dabei halbmikroanalytische Kohlenascheanalysen, zu denen jedoch einige hundert Milligramm für die Bestimmung von Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium, Kieselsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure benötigt wurden. Näheres über die Art der Bestimmungen, Trennungen und die verwendeten Geräte wurde nicht angegeben. Ferner streifte er einige Untersuchungen von Mosaiksteinchen aus den Prunkschiffen des römischen Kaisers Caligula, die bekanntlich vor einigen Jahren aus dem Nemisee im Albanergebirge gehoben wurden. Es konnte dabei festgestellt werden, daß es sich bei diesen fast 1900 Jahre alten Steinchen um sehr weiche, stark alkalihaltige, schlecht durchgeschmolzene Natrongläser handelte. Gesamtanalysen wurden scheinbar nicht ausgeführt, ebenso wie auch in diesem Fall keine Angaben über die Analysenmethoden gemacht wurden.

F. Vetter[4] beschreibt eine Mikroapparatur zur gravimetrischen Bestimmung des Wassers in Kohlen und anderen festen Stoffen. Sie besteht im wesentlichen aus einer von einem Glasmantel umgebenen Glasröhre, die durch Toluoldämpfe auf 111° geheizt wird und in der sich ein Schiffchen mit der Substanz befindet. Während des Erhitzens wird mit Chlorcalcium getrockneter Stickstoff durch die Trocknungsröhre geleitet und der aus der Substanz ausgetriebene Wasserdampf in einem *Pregl*schen Absorptionsröhrchen (mit Chlorcalcium gefüllt), das an einem Ende mit der Trockenröhre verbunden ist, aufgefangen. An seinem anderen Ende steht

[1] *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **73**, 200 (1928).
[2] *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **64**, 421 (1924).
[3] *F. Graßner*: Mikrochem. **10**, 255 (1931/32).
[4] *F. Vetter*: Mikrochem. **10**, 407 (1931/32).

es mit einem Schutzrohr und dieses wieder mit einer *Mariotte*schen Flasche in Verbindung. Es wird mit Stickstoff gefüllt gewogen. Beleganalysen fehlen.

In einer Reihe von Arbeiten befaßte sich *F. Hecht* mit *W. Reich-Rohrwig*, *H. Krafft-Ebing* und *E. Kroupa* mit der Gesamtmikroanalyse (Vollanalyse) radioaktiver Mineralien zum Zweck der geologischen Zeitmessung nach der sogenannten „Bleimethode", welche auf Grund der Analysenzahlen für Blei, Uran und Thorium das geologische Alter *primärer* radioaktiver Mineralien unter der Voraussetzung zu ermitteln gestattet, daß entweder nur radioaktives Blei vorhanden oder der Gehalt des Bleiisotopengemisches an gewöhnlichem Blei vom Atomgewicht 207,21 durch eine Atomgewichtsbestimmung bekannt ist. Die erste dieser Veröffentlichungen aus dem Jahre 1931[1] behandelt die Mikroanalyse der Uraninite von Morogoro im ehemaligen Deutschostafrika. Der Grund, warum diese Minerale mit Hilfe von Mikromethoden analysiert werden sollten, war der, daß sich bei früheren Arbeiten des Verfassers herausgestellt hatte, daß die Morogoro-Uraninitkristalle durchaus nicht ganz homogen zusammengesetzt waren. Es wurde daher versucht, einzelne zur Kristalloberfläche möglichst parallele Schichten auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen. Da das Uranoxyd U_3O_8 den Hauptbestandteil bildete (mehr als 80%), war es notwendig, mit Einwaagen nicht unter 20 bis 30 mg zu arbeiten, da sonst die Bestimmung der übrigen Bestandteile zu ungenau geworden wäre. Die Grundlage für den Analysengang, der (mit Ausnahme der Feuchtigkeitsbestimmungen) in *einer* Einwaage vorgenommen werden sollte, boten frühere Makroanalysen der Morogoroerze.[2] Die Arbeitstechnik war die der *Emich*schen Stäbchenmethode, doch wurden lediglich Platin- oder Porzellanfilterstäbchen benutzt, ferner Platin- und Berliner Porzellantiegel sowie Jenaer Mikrofilterbecher nach *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf*.[3] Die Einwaage wurde in einem Platintiegel in Salpetersäure (1 : 4) gelöst und die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen von der Gangart abgesaugt. Letztere wurde durch Glühen und Wägen des Tiegels samt Filterstäbchen und Niederschlag bestimmt. Sie pflegte aus Erdsäuremineralien und aus Kieselsäure zu bestehen. Das Filtrat von der Gangart wurde in einem samt Platinfilter gewogenen Platintiegel eingedampft, mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht, die nunmehr unlöslich gewordene Kieselsäure filtriert und geglüht. Aus dem Filtrat wurde mit Hilfe der *Pregl*schen Mikroelektrolysenapparatur[4] Blei auf der als Anode geschalteten Drahtnetzelektrode als

[1] *F. Hecht*: Mikrochem. **10**, 45 (1931).
[2] *E. Körner* und *F. Hecht*: Monatsh. Chem. **49**, 438 (1928).
[3] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).
[4] *F. Pregl-H. Roth*: Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935.

Superoxyd abgeschieden. Dieses wurde mit Alkohol und Äther gewaschen, über einer Bunsenflamme getrocknet und gewogen; dabei wurde der Umrechnungsfaktor 0,852 verwendet.[1] Die abgeheberte Elektrolysenflüssigkeit wurde in dem Platintiegel eingedampft und schließlich in salpetersaurer Lösung der weitaus größte Teil der seltenen Erden mit Oxalsäure ausgefällt. Nach der Filtration wurden die Oxalate bei 1000° zu Oxyden geglüht, gewogen, dann mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, der Aufschluß in Salzsäure (1 : 4) gelöst, die Lösung in einen samt Platinfilter gewogenen Platintiegel gesaugt und Thorium mit Natriumsubphosphat als Thoriumsubphosphat gefällt. Der Niederschlag wurde durch ein Platinfilter filtriert und zu ThP_2O_7 geglüht. Daraus ließ sich ThO_2 berechnen und aus der Differenz gegenüber dem früher erhaltenen Gesamtgewicht der Oxyde ergab sich die Menge der seltenen Erden. Das Filtrat von den Oxalaten der seltenen Erden wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand schwach geglüht, dann in Salpetersäure gelöst, eingedampft und in ammoniakalischer Lösung Uran von Eisen und Aluminium bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat getrennt. Die Fällung wurde nach Lösen des Niederschlages ein zweitesmal wiederholt und die Filtrate vereinigt. Der zweite Niederschlag von Eisen- und Aluminiumhydroxyd wurde zu $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ verglüht. Die vereinigten uranhaltigen Filtrate wurden möglichst weit eingedampft und das Hydroxylamin sowie die Ammonsalze mit Salpetersäure zerstört. Das Uran wurde in einem Jenaer Mikrofilterbecher in essigsaurer Lösung mittels Oxin gefällt und bestimmt.[2] Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel eingedampft und der Rückstand zur Zerstörung des Oxins geglüht, in Salpetersäure gelöst, eingedampft, in Wasser gelöst und in einem lufttrocken gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher das Calcium nach *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*[3] mit Pikrolonsäure als Calciumpikrolonat gefällt und nach Trockensaugen des Niederschlages mit Hilfe staubfreier Luft gewogen. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit wurden 5 bis 15 mg in einem Mikro-Porzellantiegel (1 ccm Fassungsraum) bei 110° im Trockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet und die Gewichtsabnahme bestimmt. Ein weiterer Gewichtsverlust wurde durch Erhitzen bei 300° im elektrischen Ofen ermittelt. Am Schluß der Arbeit folgen Angaben über die Reinigung der Platintiegel und Platinfilter sowie über die Zeitdauer einer derartigen Mikroanalyse. Nach Ansicht des Referenten haben alle derartigen Zeitangaben im allgemeinen nur bedingten Wert, da die optimalen Bedingungen von so vielen äußeren Umständen abhängen, daß sie keineswegs immer erreicht werden können. Am Ende der Veröffentlichung werden

[1] Spätere Versuche zeigten, daß diese Art der Bleibestimmung nicht besonders genau ist.

[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Monatsh. Chem. **53** und **54**, 596 (1929).

[3] *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).

vier Gesamtanalysen (mit Ausnahme der Bestimmung der als anwesend angegebenen Alkalien) zusammengestellt, von denen zwei Analysen verschiedenen Schichten eines Kristalles entsprachen. Die beiden anderen stammten von verschiedenen Kristallen, deren Makroanalysenwerte zum Vergleich daneben angeführt sind. Die Übereinstimmung ist mit Ausnahme der Calciumwerte befriedigend.

In einer kritischen Studie über die „Bleimethode" bringt derselbe Verfasser[1] neben einer Anzahl von Analysen einzelner Morogoro-Uraninitkristalle bzw. von verschiedenen Zonen solcher auch die mikroanalytisch ausgeführten Untersuchungen der Zusammensetzung verschiedener, zur Oberfläche paralleler Schichten eines Kristalles. Bei all diesen Analysen zeigte sich, daß nicht nur Schwankungen im Gehalt der einzelnen Bestandteile in der Richtung vom Kristallinneren zum Kristalläußeren auftraten, die teilweise einen regelmäßigen Gang aufwiesen, sondern vor allem das für die geologische Zeitmessung wichtige Verhältnis Pb/U in den äußeren Kristallpartien höher zu sein pflegt als im Kristallinneren. Diese Tatsache wurde sowohl durch spätere Untersuchungen desselben Autors als auch durch Arbeiten amerikanischer und norwegischer Forscher bestätigt. Die für die geologische Zeitmessung nach der „Bleimethode" wesentliche Schlußfolgerung ist daher die, daß man nicht ohneweiters das Pb/U-Verhältnis, das bei einer *Bausch*analyse eines Kristalles erhalten wird, als einwandfrei maßgebend für das geologische Alter ansehen darf.

Nach ähnlichen, doch etwas verbesserten und erweiterten Methoden wie die Morogoro-Uraninite wurden durch denselben Autor Thorianite von Ceylon mikroanalysiert.[2] Das Material bestand aus kleinen, würfelförmigen, dunklen Kriställchen im Gewicht zwischen 33 und 140 mg. Auch hier wurden an einer einzigen Einwaage (17 bis 39 mg) quantitative Gesamtanalysen vorgenommen, lediglich die Feuchtigkeit und der Glühverlust wurden an Sondereinwaagen bestimmt. Da die vollkommene Beschreibung des komplizierten Analysenganges hier zu weit führen würde, seien nur einzelne Besonderheiten herausgegriffen. Vor allem wurde das Blei nicht mehr mikroelektrolytisch, sondern als Sulfid abgeschieden[3] und dieses nach Lösen in Salpetersäure in einem samt Platinfilter gewogenen Platintiegel als Bleisulfat bestimmt. Thorium und seltene Erden wurden nicht mehr aus der uranhaltigen Lösung mit Oxalsäure gefällt, sondern zunächst die Hydroxylamintrennung vorgenommen (dreimalige Fällung). Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag enthielt Fe, Al, Zr, Ti, seltene Erden und Th. Er wurde in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung die seltenen Erden in zwei Fraktionen gefällt,

[1] *F. Hecht*: Mitt. Inst. Radiumforsch. Nr. 281 (1931); (Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., IIa, **140**, 599 [1931]).

[2] *F. Hecht*: Mikrochem. **12**, 193 (1932).

[3] Vgl. dazu: *H. Brantner* und *F. Hecht*: Mikrochem. **14**, 27, 30 (1933).

nämlich zuerst in saurem Medium und hierauf im Filtrat dieser ersten Fraktion, welche auch das Thorium ganz oder in der Hauptmenge enthielt, noch eine zweite Fraktion, wobei mit Ammoniak fast völlig neutralisiert wurde. Thorium wurde von den seltenen Erden nicht mehr mittels Natriumsubphosphat getrennt, sondern es wurde nach dem Pyrosulfataufschluß der zusammen gefällten Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden eine Ammoniakfällung vorgenommen, der Niederschlag filtriert, in Salpetersäure gelöst, mit der salpetersauren Lösung der zweiten Fraktion der seltenen Erden vereinigt und nunmehr nach Vertreiben der Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen, Wiederaufnehmen mit Wasser, neuerliches Eindampfen schließlich das Thorium mittels Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd[1] als Thoriumperoxyhydrat gefällt. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst und die Fällung in einem samt Platinfilter gewogenen Platintiegel wiederholt. Dann wurde der Niederschlag zu ThO_2 verglüht und gewogen. In den vereinigten Filtraten konnten, falls erwünscht, nochmals die seltenen Erden direkt mit Ammonoxalat gefällt werden. Andernfalls mußten sie aus der Summe der vereinigten Oxyde durch Subtraktion des ThO_2 berechnet werden. Das Eisen wurde von Aluminium, Titan und Zirkon durch Schwefelwasserstofffällung in tartrathaltiger ammoniakalischer Lösung getrennt, aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat teilweise nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode von *E. Schwarz-Bergkampf*[2] mittels wäßriger Kupferronlösung das Zirkon und Titan miteinander gefällt, zu Oxyden geglüht und nach einem Pyrosulfataufschluß dieser bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd zwecks Oxydation des Titans das Zirkon mit Natriumsubphosphat als Zirkonsubphosphat gefällt und zu ZrP_2O_7 geglüht. Im Filtrat des Calciumpikrolonatniederschlages wurde das Magnesium mit Natriumphosphat in ammoniakalischer Lösung gefällt und durch Glühen zu $Mg_2P_2O_7$ bestimmt, wobei auch verunreinigendes Ammoniumpikrolonat nicht störte. Der Verfasser betont schließlich, sich wohl bewußt zu sein, daß die angegebene Methode in bezug auf völlige Exaktheit noch nicht allen Einwendungen standhalten könne, aber für den vorliegenden Zweck (Ermittlung des geologischen Alters und weitgehende Orientierung über die chemische Zusammensetzung der Kristalle) zu genügen scheine, zumal die Bestimmungsmethoden für Blei, Uran und Thorium einwandfrei sein dürften. (Spätere Untersuchungen haben letzteres bestätigt.) Es wurden auf die angegebene Weise drei Kristalle (mit 15 Bestandteilen) analysiert. Die Analysensummen betrugen 99,56%, 101,70% und 98,98%. Den Schluß der Arbeit bildet ein Schema des Analysenganges.

[1] *F. P. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II., 11. Aufl. Wien und Leipzig 1930.

[2] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. 83, 345 (1931).

In einer weiteren Arbeit beschäftigen sich *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[1] mit Mikro-Gesamtanalysen verschiedener Uraninite. Der Analysengang war im wesentlichen der von *F. Hecht* bei den Thorianiten (l. c.) angewendete (Titan und Zirkon waren nicht anwesend). Der Gesamtschwefel wurde durch Aufschluß des Minerals mit der 10fachen Menge Natriumcarbonat und Natriumnitrat (Mischungsverhältnis 3 : 2) in einem Porzellantiegel unter Schmelzen im elektrischen Ofen bestimmt. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtriert und die Lösung durch Überleiten von Salzsäuregas über die Flüssigkeit angesäuert, wobei ein gewölbtes Uhrglas, durch welches ein eingeschmolzenes Gaseinleitungsrohr hindurchführte, als Schutz gegen Verspritzen diente. Die Kieselsäure wurde durch Abrauchen mit Salzsäure abgeschieden, aus dem Filtrat Uran und Aluminium mit Ammoniak gefällt und nach Ansäuern des Filtrats die Schwefelsäure in einem samt Platinfilter gewogenen Platintiegel heiß mit $BaCl_2$-Lösung gefällt und als $BaSO_4$ bestimmt. Es wurden insgesamt elf Mikro-Vollanalysen kanadischer und nordamerikanischer Pechblenden und Uraninite ausgeführt. In einem gesonderten Abschnitt sind die apparativen Hilfsmittel der quantitativen Mikroanalyse, wie sie von den beiden Verfassern benutzt wurden, beschrieben und abgebildet.

Eine andere Publikation von *F. Hecht*[2] behandelt in zusammenfassender Form den Mikroanalysengang für Uraninite unter besonderer Anwendung auf die Analyse des südafrikanischen Gordonia-Uraninits. Alle dazu nötigen Apparate und Behelfe werden besprochen und abgebildet. Die Ergebnisse von vier Mikroanalysen von Proben verschiedenen Ursprungs und von zwei Makroanalysen,[3] die mit den Mikroanalysen gut übereinstimmen, dienten zusammen mit Makroanalysen des Gordonia-Uraninits als Grundlage zur Diskussion des geologischen Alters dieses Minerals in einer Arbeit von *A. Holmes*.[4] Zum Schluß wird noch eine Testanalyse, von *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing* ausgeführt, mitgeteilt, welche an einem aus Testsubstanzen zusammengemischten „Uraninit" mit 8 Bestandteilen ausgeführt wurde.

Eine eingehende Kontrolle des Uraninitanalysenganges wurde von *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*[5] in einer gleichzeitig mit der vorstehenden erschienenen Arbeit angegeben. Es wurden zunächst eine Anzahl von „Mikrolösungen" gestellt, und zwar: Bleinitrat durch Bestimmung als Bleisulfat, seltene Erdnitrate durch Fällung als Oxalate und Verglühen zu Oxyden, Thoriumnitrat ebenfalls durch Oxalatfällung und Verglühen zu Oxyd, Eisenchlorid durch Bestimmung als Eisenoxychinolat, Alumi-

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933).
[2] *F. Hecht*: Amer. Journ. Science (V) **27**, 321 (1934).
[3] Ausgeführt von *M. v. Mack*.
[4] *A. Holmes*: Amer. Journ. Science (V) **27**, 343 (1934).
[5] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*: Mikrochem. **15**, 39 (1934).

niumnitrat als Aluminiumoxychinolat, Uranylnitrat als Uranoxychinolat und Calciumnitrat als Calciumpikrolonat. Eine „Mikrolösung" von Magnesiumchlorid wurde durch exaktes Verdünnen einer makroanalytisch gestellten Lösung bereitet. Verschiedene kleinere Abänderungen gegenüber den früher beschriebenen Methoden sind aus der Originalarbeit zu entnehmen. Die Abscheidung der seltenen Erden als Oxalate erwies sich nur dann als quantitativ, wenn noch eine dritte Fraktion unter bestimmten Arbeitsbedingungen ausgefällt wurde. Eisen und Aluminium wurden zusammen als Oxychinolate gewogen, dann der Niederschlag in Eisessig gelöst, in einem Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand mit sublimierter Oxalsäure bedeckt und schwach geglüht. Der Glührückstand wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und das Eisen in tartrathaltiger ammoniakalischer Lösung als Sulfid abgeschieden, dieses in Salzsäure gelöst und in einem Jenaer Mikrofilterbecher das Eisen als Eisenoxychinolat gefällt und bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich Eisenoxychinolat auch bei Abwesenheit von Aluminiumoxychinolat durch die Sinterplatte der Jenaer Mikrofilterbecher filtrieren läßt.[1] Aus der Differenz zwischen dem Gewicht des gemeinsamen Oxinniederschlages (Fe + Al) und dem Gewicht des Eisenoxychinolats allein ließ sich Aluminiumoxychinolat berechnen. Magnesium wurde nicht mehr als Magnesiumpyrophosphat, sondern als Magnesiumoxin nach *R. Strebinger* und *W. Reif*[2] bestimmt. Zuerst wurden einige Trennungen ausgeführt, und zwar: *Blei* neben Fe, Al, Th, seltenen Erden, U, Ca, Mg; ThO_2 + *seltene Erden* neben U, Fe, Al, Ca, Mg; *U* neben seltenen Erden, Th, Fe, Al; $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (NH_3-Fällung) neben seltenen Erden, Th, U; ThO_2 *getrennt von seltenen Erden* neben Fe, Al, U, Ca, Mg. Hierauf wurden vier „künstliche Uraninite" zusammengestellt, bestehend aus den Lösungen von Pb, Fe, Al, seltenen Erden, Th, U, Ca, Mg. Auf Kieselsäure wurde verzichtet, einerseits weil die Uraninite gewöhnlich nur geringe Beimengungen von Kieselsäure enthalten, anderseits weil schon bei den früheren Arbeiten von *F. Hecht*[3] durch die Vergleichszahlen gegenüber Makroanalysen und ferner von *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*[4] an synthetischen Testgemischen gezeigt worden war, daß das Mikroverfahren der Abscheidung von SiO_2 richtige Werte liefert. Die erwähnten vier Testanalysen ergaben, im Vergleich zu den angewendeten Mengen, durchaus zufriedenstellende Werte.

Das wichtige Problem der mikrochemischen Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten wurde von *W. Reich-Rohrwig*[5] seiner Lösung zu-

[1] Siehe dazu *A. A. Benedetti-Pichler* und *F. Schneider*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 1 (1930).

[2] *R. Strebinger* und *W. Reif*: Mikrochem., *Pregl*-Festschrift, 319 (1929).

[3] *F. Hecht*: Mikrochem. **10** (l. c.); derselbe: Amer. Journ. Science (l. c.).

[4] Siehe Fußnote 1.

[5] *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 315 (1933).

geführt. Er beschreibt einen Apparat, der das Prinzip der Kohlensäurebestimmung nach *Fresenius-Classen* mit den bei der organischen Mikro-Kohlenstoffbestimmung gemachten Erfahrungen vereinigt. Es gelang dem Verfasser, mit dieser Apparatur, bei der Natronasbest und Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel bzw. Trockenmittel dienten, außer Testbestimmungen an Kaliumbicarbonat in Proben von Magnesit, Kalkspat, Spateisenstein, Siloxinatfarbe (mit 0,7% Sulfidschwefel) und Bleierz (mit 9,2% Sulfidschwefel) Kohlensäurebestimmungen auszuführen, welche in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den makroanalytisch erhaltenen Resultaten standen. Außerdem wurden an Verwitterungsprodukten von Morogoroerzen, die von *F. Hecht*[1] analysiert worden waren, Mikrobestimmungen der Kohlensäure vorgenommen, wobei sich herausstellte, daß der Kohlensäuregehalt der äußeren Schichten etwas höher als der der inneren war, was mit der Annahme einer von außen her erfolgenden Verwitterung in gutem Einklang steht. Die Methode zeichnet sich durch große Genauigkeit und sehr rasche Ausführbarkeit aus. Bei Serienbestimmungen dauert eine Analyse nur etwa 1 Stunde. Die Einwaage soll nicht weniger als 10 mg betragen, am besten 10 bis 20 mg, da die Kohlensäure direkt als solche ausgewogen wird und sich daher bei kleineren Einwaagen der Wägefehler schon sehr störend bemerkbar machen würde.

F. Hecht und *E. Kroupa*[2] arbeiteten einen Mikroanalysengang für Monazite aus. In dieser Arbeit ist die Methode der Sonderbestimmung von Uran, das nur in Hundertstel- bis Zehntelprozenten in Monaziten vorzukommen pflegt, noch nicht enthalten. Für diese ist selbstverständlich eine größere Einwaage von mindestens 1 g sowie die kombinierte Anwendung von Makro- und Mikromethoden notwendig. Bezüglich dieser verweisen die Verfasser auf eine künftige Publikation. Bevor sie den Analysengang an einem Testsubstanzgemisch erprobten, führten sie auf Grund der bisher bei der Mikroanalyse radioaktiver Mineralien gewonnenen Erfahrungen (siehe die bisher besprochenen Arbeiten) Mikroanalysen zweier natürlicher Monazite aus. Der Analysengang war dabei kurz folgender: 20 bis 30 mg des Minerals wurden im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und der nicht ganz zur Trockene abgerauchte Rückstand mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei sich fast alles löste. Nach Filtration wurde der Rückstand geglüht und gewogen und in bekannter Weise durch Abrauchen mit Flußsäure die reine Kieselsäure bestimmt. Im Filtrat wurde in einem Porzellantiegel die Phosphorsäure zuerst nach *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*[3] ausgefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und neuerlich als Phos-

[1] *F. Hecht*: Mitt. Inst. Radiumforsch. Nr. 281.

[2] *F. Hecht* und *E. Kroupa*: Ztschr. analyt. Chem. **102**, 81 (1935).

[3] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 41 (1931).

phorammonmolybdat gefällt. Glühen im elektrischen Ofen bei 450° verwandelte ihn in $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, welches gewogen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad eingeengt und dann die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt. Dann wurde bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Mit Hilfe des von *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[1] beschriebenen Mikro-Gaseinleitungsrohres wurde in die heiße Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet, dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbad wieder konzentriert, neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet und der Vorgang nochmals wiederholt. Dann wurde das Molybdänsulfid filtriert. Dieses wurde in Königswasser gelöst, die Salpetersäure durch Salzsäure vertrieben, die Lösung fast bis zur Trockene verdampft, mit Wasser verdünnt und in der beschriebenen Weise abermals dreimal Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Filtrieren und Verwerfen des Molybdänsulfids wurde das Filtrat mit dem ersten vereinigt. Beim Eindampfen schied sich noch etwas Molybdänsulfid ab, das wiederum durch ein Porzellanfilterstäbchen filtriert wurde. Die Verfasser arbeiteten gleichwohl auch mit Mikrodruckflaschen, konnten aber auch auf diese Weise keine restlose Entfernung des Molybdäns als Sulfid erzielen. Dies war vielleicht darauf zurückzuführen, daß die durch die verhältnismäßig große Einwaage bedingte größere Phosphorsäuremenge auch eine größere Menge an Ammonmolybdatreagens erforderte und infolgedessen auch mehr überschüssiges Molybdän nach der Phosphorsäureabscheidung zurückblieb, als bei den kleineren, von *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler* (l. c.) angewendeten Einwaagen der Fall war. Eine vollständigere Abscheidung des Molybdänsulfids in salzsaurer Lösung gegenüber der schwefelsauren konnte nicht festgestellt werden. Wegen der ungünstigen Zusammensetzung der Monazite verbot sich aber ein Arbeiten mit Einwaagen von nur wenigen Milligramm von selbst. Im Filtrat vom Molybdänsulfid wurde nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs die Hydroxylamintrennung vorgenommen (1malige Wiederholung). In dem hydroxylaminhaltigen Filtrat wurden Ammonsalze und Hydroxylamin durch Salpetersäurezusatz und Erwärmen auf dem Wasserbad zerstört. Sodann wurde die Schwefelsäure vollkommen abgeraucht (Platingefäß), der Sulfatrückstand in verdünnter Salzsäure gelöst und neuerlich eine Hydroxylamintrennung zur Erfassung kleiner, bei den zwei vorangehenden Trennungen in das Filtrat übergegangener Mengen seltener Erden und vor allem Aluminium vorgenommen. Hydroxylamin und Ammonsalze wurden wiederum mittels Salpetersäure zerstört. Nach dem Auflösen in Salzsäure, Ausfällen und Entfernen kleiner restlicher Mengen Molybdänsulfids wurde Uran mit Oxin gefällt, doch war der Niederschlag nie rot (wie Uranoxychinolat sein sollte) und stets sehr gering an Gewicht. Das

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933).

Filtrat wurde eingedampft, mit Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand geglüht und dann in bekannter Weise (*F. Hecht* und Mitarbeiter, l. c.) Calcium als Pikrolonat und Magnesium als Oxinverbindung bestimmt. Die Trennung und Bestimmung von Eisen, Aluminium, Thorium und seltenen Erden, die in den Hydroxydniederschlägen enthalten waren, erfolgte im wesentlichen nach den von *F. Hecht* und Mitarbeitern (l. c.) beschriebenen Methoden. Die auf diese Weise analysierten Monazite stammten von West-Portland, Quebec, Canada, und von Glorieta, New Mexiko, U. S. A. Die Gesamtsumme betrug 101,88% bzw. 102,16%, doch erklärt sich dies zwanglos daraus, daß in Monaziten durchschnittlich 30% Ce_2O_3 vorliegen, welche bei der dargestellten Analysenmethode selbstverständlich als CeO_2 ausgewogen und auch beim Analysenergebnis als solches in Rechnung gesetzt wurden. Der Unterschied des CeO_2 gegenüber dem Ce_2O_3 beträgt aber bei 30% an letzterem nicht weniger als $1^1/_2$% des Minerals. Auch Eisen dürfte als FeO vorliegen, wodurch sich die Gesamtsumme noch weiter erniedrigen würde, doch waren dafür die auf anderem Wege gewonnenen Werte für PbO und U_3O_8 zur Summe hinzuzufügen, so daß die wahrscheinlichen Endsummen $100{,}3_5$ und $101{,}2_5$% betragen haben dürften. Die Methode wurde sodann an einem künstlichen Gemenge von Testsubstanzen überprüft, wobei auch Mangan, Blei und einige Prozente Uran einbezogen wurden. Eine Reihe von Testlösungen bzw. Testsubstanzen dienten für die Zusammenstellung des Testgemisches, und zwar: Lösungen von Aluminiumnitrat, Ferrichlorid, sekundärem Ammoniumphosphat, Mangannitrat, Magnesiumchlorid, Calciumnitrat, Uranylnitrat, Thoriumnitrat, Bleinitrat, von Nitraten seltener Erden und schließlich reinster gepulverter Bergkristall mit 99,28% SiO_2. In der Originalarbeit ist die Zusammenstellung des „künstlichen Monazits" genau beschrieben, ebenso gewisse kleine Abänderungen und Ergänzungen des Analysenganges, welche infolge der Anwesenheit von Mangan erforderlich waren. Eine spezielle Methode wurde für die Bestimmung des Bleis, das nicht vom Molybdänsulfid getrennt werden konnte, an gleichartigen „künstlichen Monaziten" ausgearbeitet. Der Aufschluß für diesen Zweck erfolgte in einem Platintiegel mit Hilfe von reinstem NaOH p. a. (e natrio) von Merck. Die eingehende Schilderung der Methode ist dem Original zu entnehmen. Die Gesamtsumme, die bei der Analyse des Testgemisches erhalten wurde, betrug 100,20%. Die Übereinstimmung der einzelnen Werte (11 Bestandteile) mit den berechneten war in Anbetracht des sehr komplizierten Analysenganges recht zufriedenstellend.

In einer Mitteilung[1] behandelt *H. Hueber* die Mikroanalyse gesteinsbildender Granaten. Seine Analysen sind mehr vom mineralogischen Gesichtspunkt als vom analytisch-chemischen zu werten, zumal er keine

[1] *H. Hueber*: Mineralog.petrograph. Mitt. **43**, 84 (1932).

Überprüfung seiner Methoden angibt. Der Analysengang war folgender: 20 mg Mineralsubstanz wurden in einem Platintiegel im elektrischen Ofen mit der 10fachen Menge Soda aufgeschlossen. Der Aufschluß wurde mit Wasser ausgelaugt, Salzsäuregas darüber geleitet, die Kieselsäure durch Abrauchen abgeschieden und durch ein Platinfilter filtriert. Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure ergab die reine Kieselsäure. Der Rest der Kieselsäure wurde abermals durch Eindampfen und Abrauchen mit Salzsäure in einem Platintiegel bestimmt. Das eingedampfte Filtrat wurde mit Wasser und Ammonacetat aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Die entstandenen basischen Acetate wurden filtriert, in Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Platintiegel gesaugt und die Sesquioxyde mit Ammoniak neuerlich gefällt. Es ist dies im wesentlichen der Analysengang von *W. F. Hillebrand* für Silikate.[1] Der Niederschlag wurde durch ein Platinfilterstäbchen abfiltriert, geglüht und gewogen, dann mit Soda-Borax aufgeschlossen, mit Wasser ausgelaugt, in Schwefelsäure gelöst und in einen 25-ccm-Meßkolben gebracht. Die Lösung wurde mit 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und das Titan in einem Mikrokolorimeter bestimmt. Die kolorimetrierte Lösung wurde in einen größeren Meßkolben gespült, zur Zerstörung der Pertitansäure aufgekocht, erkalten gelassen und das Eisen mit Kaliumrhodanid kolorimetriert. Die vereinigten Filtrate der beiden Sesquioxydfällungen (der basischen Acetat- und der Ammoniakfällung) wurden vereinigt, eingeengt, das Calcium als Oxalat gefällt, in heißer Schwefelsäure gelöst und mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung die Oxalsäure titriert (kolorimetrisch). Im Filtrat des Calciums wurden Magnesium und Mangan zusammen als Pyrophosphate bestimmt. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Mangan mit Ammonpersulfat aufoxydiert und kolorimetriert. Die Bestimmung des Wassers erfolgte durch Ermittlung des Glühverlustes sowie auch nach einer Mikro-Penfieldmethode, über die der Autor jedoch keine Angaben macht.[2] Zur FeO-Bestimmung wurden 7 bis 8 mg dem Schwefelsäure-Flußsäure-Aufschluß unterzogen, die Lösung in einen 100-ccm-Meßkolben gebracht und dort mit einer gemessenen Menge 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung versetzt. In einem zweiten 100-ccm-Meßkolben wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte Vergleichslösung mit der gleichen Permanganatmenge versetzt und kolorimetriert. In einer Tabelle sind die so erhaltenen Ergebnisse an Granaten dargestellt.

Eine weitere Arbeit desselben Autors[3] bringt Mikroanalysen von Schafarzikit (von Pernek bei Malaczka, Č. S. R.), Fayalit (Inyo County,

[1] *W. F. Hillebrand*: United States Geological Survey. Bull. 700, Washington 1919.

[2] Eine solche wurde von *G. K. Almström*, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **99**, 312 (1919) beschrieben.

[3] *H. Hueber*: Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A, 377 (1932).

Californien) und Aragonit (Horschenz bei Bilin, Č. S. R.). Auch für diese Analysenmethoden fehlen Angaben über eine Überprüfung. Gleichwohl führten sie zu mineralogisch wertvollen Aufklärungen. Schafarzikit erwies sich auf Grund einer qualitativen Analyse an 1 mg und einer quantitativen Analyse an etwa 4 mg als Eisenantimonit $5FeO \cdot 2Sb_2O_3$. Entgegen früheren Vermutungen war das Mineral also *kein Phosphit*. Die Einwaage wurde in einem Mikroporzellantiegel mit Natriumcarbonat und Schwefel aufgeschlossen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lösung durch ein Glasfilterstäbchen filtriert. Durch Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure wurden die Sulfosalze zersetzt. Nach dem Absitzen wurde das Antimonsulfid durch ein *Pregl*sches Filterröhrchen filtriert, im Kohlensäurestrom in Trisulfid übergeführt und gewogen. Arsen war in einer Vorprobe nicht nachweisbar. Der Rückstand der Sulfidschmelze ging mit verdünnter Salzsäure glatt in Lösung, so daß das Fehlen weiterer Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe erwiesen war. Eisen wurde mit Ammoniak abgeschieden. Die Prüfung des Filtrats auf Zink verlief negativ. Das Eisenhydroxyd wurde sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und das Eisen im Duboscq-Mikrokolorimeter bestimmt. Für die Analyse des *Fayalits* waren nur 2,2 mg Analysensubstanz vorhanden. Eine Sonderprobe von 0,2 mg wurde in einer Kohlensäureatmosphäre in Schwefelsäure gelöst. Da Kaliumrhodanid keine Rotfärbung ergab, war also nur FeO vorhanden. Die restlichen 2 mg wurden in Salzsäure gelöst, zur Trockene verdampft, die Kieselsäure mit Salzsäure abgeschieden, geglüht und gewogen. Im Filtrat wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt, filtriert, gelöst und der Eisengehalt im Mikrokolorimeter nach Anfärben mit Ammoniumrhodanid ermittelt. Im Filtrat der Eisenfällung wurden Mangan und Magnesium mit Ammonphosphat gefällt und als Pyrophosphate bestimmt. In dem in Salpetersäure gelösten Glührückstand wurde das MnO kolorimetriert, auf $Mn_2P_2O_7$ umgerechnet und dieses von der Summe der Pyrophosphate abgezogen. Auf Grund der Analyse (99,92% Gesamtsumme) ergab sich, daß der Fayalit fast reines Eisensilikat, vermischt mit sehr wenig Mangan- und Magnesiumsilikat ist. Als drittes Mineral untersuchte *H. Hueber* Aragonit mikroanalytisch. Qualitativ wurde zunächst die Abwesenheit von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe sowie von Zink festgestellt. Für die quantitative Analyse wurde die Einwaage des Minerals in verdünnter Salpetersäure gelöst, wobei nichts ungelöst zurückblieb. Die in einen Mikrofilterbecher nach *F. Emich* und *E. Schwarz-Bergkampf*[1] übergesaugte Lösung wurde in diesem zur Trockene verdampft und sodann durch Trocknen zuerst bei 100°, hierauf bei 140° entwässert. Die trockenen Nitrate wurden dann mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther behandelt, wobei die Nitrate von Calcium, Magnesium und Eisen

[1] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 336 (1926).

in Lösung gehen, diejenigen von Strontium und Barium aber ungelöst zurückbleiben sollen. Die Behandlung der Nitrate mit dem Alkohol-Äther-Gemisch wurde solange fortgesetzt, bis das Filtrat beim Eintrocknen keinen Rückstand mehr hinterließ. Alle Filtrate wurden vereinigt und eingedampft, das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammoniak abgetrennt und kolorimetriert. Im Filtrat der Eisenfällung wurde das Calcium mit Ammonoxalat (doppelte Fällung) vom Magnesium getrennt. Der Calciumoxalatniederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung titriert. In den vereinigten Filtraten wurde das Magnesium als $MgNH_4PO_4$ gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Der in Äther-Alkohol unlösliche Rückstand lieferte mit Ammoniumchromat kein Bariumchromat. Infolgedessen wurde das Strontium mit Ammoniak und Ammoncarbonat gefällt, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, Strontium in einem Porzellantiegel als Strontiumsulfat gefällt, durch ein vorher mitgewogenes Porzellanfilter filtriert, geglüht und gewogen. Die Kohlensäurebestimmung erfolgte maßanalytisch nach *E. Dittler* und *H. Hueber*.[1] Fluor konnte quantitativ nicht nachgewiesen werden. Strontium wurde auch mit Hilfe eines Quarzspektrographen durch *M. Nießner* als vorhanden erwiesen. *H. Hueber* führt zum Vergleich makroanalytisch gefundene Werte von *H. Salzer* an, welche gut mit seinen mikroanalytisch gewonnenen übereinstimmen.

Auf dem Gebiete der Halbmikroanalyse sulfidischer Mineralien liegt eine Arbeit von *A. v. Endrédy*[2] vor. Dieser Autor benutzte das bekannte *Pregl*sche Perlenrohr[3] in ein wenig abgeänderter Form (Abbildung im Original) zum Aufschluß mittels Chlorgas. Die Mineralsubstanz befand sich in einem Porzellanschiffchen innerhalb des aus Supremaxglas angefertigten Rohres und wurde während des Aufschlusses mit Hilfe eines zweiteiligen Aluminium- oder Kupferblocks erhitzt. Das Gas wurde nach dem Passieren des Schiffchens in dem mit Porzellanperlen gefüllten Teil des Rohres durch 2n-Salzsäure absorbiert, welche 5% Weinsäure enthielt. Bei Anwesenheit von Arsen und Antimon wurde nach anfänglichem Durchleiten von Kohlensäure darauffolgend bei 250° Chlorgas durchgeschickt, dann im Chlorstrom erkalten gelassen und schließlich das Chlor durch Kohlensäure verdrängt. Waren auch Tellur und Wismut anwesend, so mußte auf 400° erhitzt werden. *Endrédy* führte auf diese Weise vor allem eine Analyse von Semseyit (Bleisulfoantimonit) aus. Für die Bestimmung der Hauptbestandteile benutzte er 77 mg Substanz, für die Schwefelbestimmung 26 mg. Aus der weinsäurehaltigen Salzsäure wurde das Antimon in einem Endvolumen von 30 ccm nach *G. Vortmann* und *A. Metzl*[4]

---

[1] *E. Dittler* und *H. Hueber*: Ztschr. anorg. allgem. Chem. **199**, 17 (1931).
[2] *A. v. Endrédy*: Ztschr. analyt. Chem. **89**, 100 (1932).
[3] *F. Pregl-H. Roth*: Die quantitative organische Mikroanalyse.
[4] *G. Vortmann* und *A. Metzl*: Ztschr. analyt. Chem. **44**, 526 (1905).

ausgefällt, durch eine Jenaer Mikronutsche abfiltriert und in der allgemein bekannten Weise nach *F. Henz*[1] im luftfreien Kohlensäurestrom erhitzt. Das im Porzellanschiffchen verbliebene Salzgemisch wurde in heißem Wasser und sehr wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung durch ein Quarzfilterstäbchen mit Asbesteinlage in einen samt einem Porzellanfilterstäbchen gewogenen Jenaer Mikrobecher gesaugt. Das weitgehend eingedampfte Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisiert und das Bleisulfat siedend heiß mit Ammonsulfatlösung ausgefällt. Nach dem Abkühlen wurde das gleiche Volumen Alkohol hinzugefügt und nach 24 Stunden das Bleisulfat filtriert. Die so erhaltenen Werte fielen, wie an eingewogenen Mengen $Pb(NO_3)_2$ gezeigt werden konnte, um etwa 0,4% zu hoch aus und wurden entsprechend korrigiert. Im Filtrat des Bleisulfats wurde Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt und unter Benutzung der Stäbchenmethode als CuO bestimmt. Im Filtrat des Kupfersulfids konnte nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs Eisen kolorimetrisch oder durch Ammoniakfällung und Glühen zu Fe_2O_3 bestimmt werden. Da das Porzellanschiffchen zum Lösen der Salze in einen samt einem Quarzfilterstäbchen gewogenen Porzellantiegel gebracht worden war, konnte der ungelöst gebliebene Rückstand mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt und die Lösung in einem Porzellantiegel aufgefangen und eingedampft werden. Der Rückstand wurde bei 220 bis 240° getrocknet und als AgCl gewogen. Das Schiffchen mit dem Porzellantiegel und dem Filterstäbchen wurde dann ausgeglüht und gewogen. Das vorher bestimmte Gewicht des Schiffchens wurde zum Gewicht des Tiegels + Stäbchens hinzuaddiert. Die gefundene Gewichtszunahme gegenüber den Leerwerten wurde als Gangart betrachtet. Zur Bestimmung wurde nach der bekannten *Fresenius*-Methode[2] aufgeschlossen und nach dem von *L. W. Winkler*[3] angegebenen Halbmikroverfahren das Bariumsulfat gefällt und gewogen. Alle Wägungen, die des Bariumsulfats ausgenommen, wurden auf der Mikrowaage mit 10 γ Genauigkeit ausgeführt.

Ein Vortrag von *H. Alber*[4] behandelt die Anwendung mikrochemischer Arbeitsmethoden in der Eisenindustrie. Er stellt eine allgemein gehaltene Übersicht über die qualitativen und quantitativen mikroanalytischen Methoden dar, wie sie für die Zwecke der metallverarbeitenden Industrie von Bedeutung sind, ohne neues Versuchsmaterial zu bringen. Zwei Arbeiten von *H. Alber* und *C. Benedicks*[5] sowie von *R. Treje* und *H. Alber*[6]

[1] *F. Henz*: Ztschr. anorg. allgem. Chem. **37**, 6 (1903).

[2] *R. Fresenius*: Ztschr. analyt. Chem. **20**, 224 (1881).

[3] *L. W. Winkler*: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Sammlung „Die chemische Analyse", Bd. 29, S. 139 (1931).

[4] *H. Alber*: Jernkontorets Annaler **116**, 519 (1932).

[5] *H. Alber* und *C. Benedicks*: Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, K. Svenska Vetenskapsakademien, Bd. 11 A, Nr. 6 (1933).

[6] *R. Treje* und *H. Alber*: Jernkontorets Annaler **117**, 457 (1933).

befassen sich mit der quantitativen mikrochemischen Analyse von elektrolytisch isolierten Schlackeneinschlüssen im Stahl. Es handelte sich dabei um die Trennung und Bestimmung von Si, Al, Fe, Mn in einer einzigen Einwaage sowie von S in einer zweiten Substanzprobe. Die zur Untersuchung vorliegenden Schlackeneinschlüsse hatten ein Gewicht von je 5 bis 10 mg. Die erste der genannten Arbeiten, in deutscher Sprache veröffentlicht, bringt zunächst Einzelbestimmungen der erwähnten Elemente, welche in exakter Weise überprüft worden sind. Kieselsäureanhydrid von Kahlbaum wurde vorerst auf mikroanalytischem Wege durch Abrauchen mit Schwefel- und Flußsäure geprüft. Dann wurde an einem Gemisch von SiO_2, Al_2O_3, FeO, Fe_2O_3, MnO und MnS nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat die Kieselsäure durch zweimaliges Eindampfen mit Säure unlöslich gemacht, mittels eines Filterstäbchens die unlöslichen Sulfate abgesaugt, der Rückstand geglüht, gewogen und mit Flußsäure und Salpetersäure abgeraucht. Die Übereinstimmung mit den durch die vorstehend erwähnte Reinheitsprüfung der Kieselsäure erhaltenen Werten war ausgezeichnet. Aluminium wurde in schwefelsaurer Lösung nach *A. A. Benedetti-Pichler*[1] in Gegenwart von Mangan bestimmt, wobei als Ausgangssubstanz Alaun von bekanntem Aluminiumgehalt neben Mangansulfatlösung diente. Eisen wurde in Einwaagen von *Mohr*schem Salz mikroanalytisch als Oxinverbindung bestimmt, wobei eine Methode ausgearbeitet wurde, nach der sich das Eisenoxin ohne Verluste durch ein Filterstäbchen filtrieren und auswaschen ließ, ohne hindurchzulaufen.[2] Auch neben Mangansulfat wurden richtige Werte gefunden. Aus Einwaagen von Alaun und *Mohr*schem Salz wurden ferner Eisen und Aluminium zusammen als Oxinverbindung ausgefällt und gewogen, wobei richtige Werte und Auswaagen erzielt wurden. Die Mikrobestimmung des Eisens erfolgte außerdem durch Titration mit Kaliumbichromat und Erkennung des Endpunktes mit Hilfe von Diphenylamin nach *A. A. Benedetti-Pichler*.[3] Bei Gegenwart von Aluminium und Mangan schwankten die Werte noch ein wenig. An Lösungen mit genau bekanntem Eisengehalt oder an *Mohr*schem Salz wurde in Anwesenheit von Alaun und Mangansulfat die Bestimmung des Eisens nach maßanalytischen Mikromethoden ausgeführt, nachdem zuerst Eisen und Aluminium gemeinsam mit Oxin gefällt worden waren. Dieser Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst und das Oxin durch Eindampfen und Abrauchen mit Salpeter- und Schwefelsäure zerstört und schließlich auch die Salpetersäure vertrieben. Die so gewonnenen Resultate ergaben gute Werte. Der Versuch einer kolorimetrischen Eisenbestimmung mit Kaliumrhodanid in salpetersaurer

[1] *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem. *Pregl*-Festschrift, 6 (1929).

[2] Vgl. dazu: *A. A. Benedetti-Pichler* und *F. Schneider*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 4 (1930), sowie S. 131 dieses Referates.

[3] *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **73**, 200 (1928).

Lösung gab bei Anwesenheit der 20fachen Menge Aluminium und Mangan vorläufig keine befriedigenden Ergebnisse. Mangan ließ sich maßanalytisch nach *J. Kaßler*[1] bestimmen (Oxydation zu Permangansäure mit Ammonpersulfat bei Gegenwart von Silbernitrat und darauffolgende Titration mit arseniger Säure). Für die Versuche wurde eine makroanalytisch eingestellte Mangansulfatlösung neben Alaun und *Mohr*schem Salz verwendet. Eisen und Aluminium wurden erst als Oxinverbindungen ausgefällt und hierauf im Filtrat das Oxin mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Nach demselben Oxydationsprinzip wurde ferner Mangan *kolorimetrisch* bestimmt, indem eine Lösung von bekanntem Mangangehalt in gleicher Weise behandelt und zum Vergleich benutzt wurde. Auch neben Eisen und Aluminium war die Bestimmung möglich. Die Schwefelbestimmung wurde in der vorliegenden Arbeit noch nicht ausgearbeitet. Am Schluß der Abhandlung ist ein Schema für den geplanten Analysengang der Schlackeneinschlüsse gegeben, welches jedoch in der zweiten Arbeit (von *Treje* und *Alber*) teilweise abgeändert worden ist.

In dieser in schwedischer Sprache abgefaßten Veröffentlichung sind die Versuche der ersten Arbeit nochmals angeführt und teilweise ergänzt bzw. abgeändert. Eine Mikrotitration des Eisens mit 0,01 n-Permanganatlösung wird angegeben. Eine brauchbare mikrokolorimetrische Bestimmung mit Kaliumrhodanid wurde ausgearbeitet, bei der auch gelegentlich ein *Pulfrich*-Photometer verwendet wurde. Eine zweite Methode unter Verwendung von Thioglykolsäure erwies sich ebenfalls als brauchbar. Durch Weglassen der Salpetersäure als Oxydans bei der Rhodanmethode ergab die kolorimetrische Bestimmung, in salzsaurer Lösung ausgeführt, bloß den Gehalt an dreiwertigem Eisen. Der Gesamteisengehalt wurde daher entweder in einer neuen Probe mit Kaliumrhodanid oder Thioglykolsäure oder aber, wie folgt, bestimmt: nach Kolorimetrierung des dreiwertigen Eisens nach der Rhodanmethode wurde die Färbung mit Ammoniak entfernt und dann wieder mit Salzsäure neutralisiert. Hierauf wurde ein Tropfen Thioglykolsäure und der daraufhin notwendige Überschuß von 0,5 ccm konzentriertem Ammoniak zugesetzt. Die Kolorimetrierung nach der Thioglykolsäuremethode lieferte den Gesamteisengehalt. Aus der Differenz konnte das zweiwertige Eisen berechnet werden. Die Schwefelbestimmung erfolgte nach *H. Emerson*[2] durch Aufschluß der Substanz mit Soda-Salpeter im Platintiegel, der zum Schutz gegen die schwefelhaltigen Flammengase in einen Porzellantiegel eingebaut war, und schließliche Fällung als Bariumsulfat. Für die Testbestimmungen wurde Alaun angewendet. Aus Kieselsäure, *Mohr*schem Salz, Alaun und Mangansulfatlösung wurden nun synthetische Testmischungen hergestellt

[1] *J. Kaßler*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 170 (1930).
[2] *H. Emerson*: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1291 (1930).

und nach Eindampfen an ihnen der folgende Analysengang überprüft. Die Probe (5 bis 10 mg der zu bestimmenden Oxyde) wurde mit Kaliumhydrosulfat aufgeschlossen und die Kieselsäure in der schon angegebenen Weise bestimmt. Das Filtrat wurde in einem 10-ccm-Meßkolben aufgenommen und zur Marke aufgefüllt. 5 ccm wurden abpipettiert und für die gemeinsame Fällung und Wägung von Eisen und Aluminium als Oxinverbindungen benutzt. Von den restlichen 5 ccm diente 1 ccm für die Eisenbestimmung und 1 ccm für die Manganbestimmung nach einem der beschriebenen Verfahren. Durch diese Aufteilung des Filtrats wurde die zeitraubende und schwer auszuführende Zerstörung des Oxins vermieden, die sonst notwendig gewesen wäre. Aus der direkten Eisenbestimmung und der gemeinsamen Fällung des Eisens und Aluminiums als Oxychinolate ließ sich das Aluminium leicht berechnen. Der Schwefel wurde in einer eigenen Einwaage bestimmt. Eine Anzahl von Kontrollanalysen wurde nach dem angegebenen Analysengang an verschiedenen Testgemischen ausgeführt. Die (im Original) tabellarisch zusammengefaßten Resultate bestätigten die Zuverlässigkeit des Verfahrens. Zur weiteren Prüfung wurden drei Proben des Minerals Knebelit, eines Eisen-Mangan-Silikats von einer Zusammensetzung, die mitunter bei Schlackeneinschlüssen gefunden wird, analysiert. Früher ausgeführte Makroanalysen standen in guter Übereinstimmung mit den nunmehr mikroanalytisch gewonnenen Werten.

Einige japanische Arbeiten, die in den Jahren 1933 bis 1935 in japanischer Sprache und Schrift erschienen sind, haben Mikroanalysen von mineralischen Silikaten, bzw. entsprechenden Testsubstanzgemischen zum Gegenstand. Die erste, deren Autoren *M. Shioiri* und *T. Nagahara*[1] sind, betitelt sich „Beitrag zur mikrochemischen Trennung und Bestimmung von Bodenhauptbestandteilen außer Kieselsäure". Der Publikation ist der erwähnte deutsche Untertitel und eine kurze Zusammenfassung in deutscher Sprache angeschlossen. Die Verfasser waren bestrebt, mit Hilfe der *Emich*schen Stäbchenmethode eine Trennung und Bestimmung von Fe, Ti, Al, Mn, Ca, Mg, K, Na und P_2O_5 mit einer Einwaage von 20 bis 30 mg Bodenkolloiden zu ermöglichen. Kieselsäure wurde nicht berücksichtigt. Auch wurde entweder durch Einführung maßanalytischer Methoden oder durch Anwendung von Fällungsformen mit günstigem Umrechnungsfaktor getrachtet, wo es möglich war, den Gebrauch einer Mikrowaage zu vermeiden und die Analyse weitgehend mit Hilfe einer guten gewöhnlichen Analysenwaage durchzuführen. Zahlreiche japanisch und deutsch überschriebene Tabellen mit Beleganalysen unterstützen im japanischen Text die Beschreibung. Eisen wurde in *Mohr*schem Salz als Oxychinolat gravimetrisch oder durch Titration mit

[1] *M. Shioiri* und *T. Nagahara*: Journ. of the Imperial Agricultural Experiment Station **2**, 161 (1933).

Bromid-Bromat[1] bestimmt. Zur Titanbestimmung diente einerseits die Oxinfällung nach *R. Berg* und *M. Teitelbaum*,[2] anderseits das auf die Mikroanalyse übertragene Kupferronverfahren von *W. M. Thornton*.[3] Zur maßanalytischen Bestimmung wurde der Niederschlag durch ein mit Filtrierpapierbrei beschicktes Glasfilterstäbchen filtriert, samt dem Filter mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure verascht, ins Oxychinolat übergeführt und bromometrisch titriert. Aluminium, als Aluminiumammoniumalaun angewendet, wurde in ammoniakalischer, tartrathaltiger Lösung als Oxychinolat gefällt und gravimetrisch oder maßanalytisch (mit Bromid-Bromat-Lösung) bestimmt. Die Trennung von Fe, Ti und Al erfolgte nach dem Vorgang von *E. Schwarz-Bergkampf*[4] in einer den mikroanalytischen Arbeitsbedingungen angepaßten Weise. Das Eisen wurde in ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Sulfid in das Oxychinolat übergeführt. Das Titan wurde im mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat vom Ferrosulfid als Kupferronverbindung gefällt und zu TiO_2 geglüht. Das Filtrat wurde ammoniakalisch gemacht und das Aluminium als Oxychinolat gefällt. Die Phosphorsäure wurde in Einwaagen von $(NH_4)_2HPO_4$ nach der Mikromethode von *H. Lieb*[5] bestimmt. In Einwaagen von $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ wurde eine Mikrobestimmung des Mangans in neutraler, alkaliacetathaltiger Lösung mittels Oxin ausgearbeitet. $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ waren die Testsubstanzen, an denen die Trennung und Bestimmung des Calciums und Magnesiums durchgeführt wurde. Calcium wurde nach *A. A. Benedetti-Pichler*[6] als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ gewogen oder mit Permanganat titriert. Aus dem Filtrat des Calciums wurde Magnesium nach *R. Strebinger* und *W. Reif*[7] mit Oxin gefällt und gewogen oder mit Bromid-Bromat-Lösung titriert. Bedauerlicherweise kann sich der europäische Leser aus der kurzen Zusammenfassung in deutscher Sprache kein ausreichendes Urteil über alle diese zweifellos höchst interessanten Untersuchungen bilden. Weitere Versuche hatten die Trennung von Mangan, Calcium und Magnesium zum Gegenstand. Mangan wurde aus der (kohlensäurefreien) ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag wurde durch ein Porzellanfilterstäbchen filtriert, in verdünnter Salzsäure gelöst und das Mangan schließlich als Oxinverbindung bestimmt. Im Filtrat des Mangansulfids wurde die Trennung

[1] *R. Berg*: Das o-Oxychinolin „Oxin", Sammlung „Die chemische Analyse", Bd. 34, Stuttgart 1935.

[2] *R. Berg* und *M. Teitelbaum*: Ztschr. analyt. Chem. **81**, 1 (1930).

[3] *W. M. Thornton*: Amer. Journ. Science (IV) **37**, 173 (1914); Amer. Journ. Science (IV) **37**, 407 (1914).

[4] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **83**, 345 (1931).

[5] Siehe das bereits zitierte Lehrbuch von *F. Pregl-H. Roth*.

[6] *A. A. Benedetti-Pichler*: Ztschr. analyt. Chem. **64**, 409 (1924).

[7] *R. Strebinger* und *W. Reif*: Mikrochem., *Pregl*-Festschrift, 319 (1929).

von Calcium und Magnesium, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt. Kalium (als KCl angewendet) wurde nach *H. Häusler*[1] mikroanalytisch als K_2PtCl_6 bestimmt. Für Natrium (als NaCl angewendet) wurde nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode von *H. Barber* und *I. M. Kolthoff*[2] eine Mikromethode durch Fällung mit Zinkuranylacetat ausgearbeitet. Zur Trennung von Kalium und Natrium verfuhren die beiden Autoren so, daß sie Kalium als K_2PtCl_6 bestimmten, dann das alkoholische Filtrat eindampften, den Rückstand mit wenig Wasser aufnahmen und in einem mit durchlochtem Deckel versehenen Mikrobecher in einer Wasserstoffatmosphäre die warme Lösung schüttelten. Nach dem Zusammenballen des Platins wurde die Flüssigkeit durch ein Filterstäbchen abgesaugt und im Filtrat das Natrium als $(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6\ H_2O$ bestimmt. Schließlich wurden alle die genannten Bestandteile zusammengemischt[3] und in salzsaurer Lösung nach Oxydieren des Eisens mit Bromwasser die Lösung in Gegenwart von Chlorammonium mit Ammoniak neutralisiert und der Niederschlag der Oxyde des Eisens, Titans, Aluminiums und des Phosphors filtriert. Die Fällung wurde wiederholt und die beiden Filtrate wurden vereinigt. Der Ammoniakniederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Weinsäure versetzt. Die Trennung und Bestimmung von Eisen, Titan und Aluminium erfolgte in der schon angegebenen Weise. Das oxinhaltige Filtrat vom Aluminiumoxychinolat wurde auf nassem Wege mit Salpeter- und Schwefelsäure verascht und die Phosphorsäure nach *H. Lieb* (l. c.) als Phosphorammonmolybdat bestimmt. In den vereinigten Filtraten der beiden Ammoniakniederschläge erfolgte die Trennung von Mangan, Calcium und Magnesium, wie vorhin beschrieben. Das Filtrat des Magnesiumoxychinolats wurde in einem Quarztiegel verdampft und schwach geglüht. Die Alkalisulfate wurden in bekannter Weise mittels Bariumchlorid in die Chloride übergeführt und als solche gewogen. Kalium und Natrium wurden sodann bestimmt, wie bereits dargelegt.

Die zweite der japanischen Arbeiten stammt von *M. Shioiri* und *S. Kanematsu*.[4] Der Referent verdankt der persönlichen Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. *Matsusaburo Shioiri* eine Zusammenfassung in deutscher Sprache. Diese Veröffentlichung stellt eine Ergänzung bzw. Nachprüfung der ersten in dem Sinne dar, daß hier tatsächlich Minerale, und zwar Orthoklas, Diopsit und Kolloidanteile der japanischen Säureerde (Sanseihakudo) mikroanalysiert wurden. Auch wurde diesmal die Kieselsäure

[1] *H. Häusler*: Ztschr. analyt. Chem. **64**, 361 (1924).

[2] *H. Barber* und *I. M. Kolthoff*: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1625 (1928).

[3] Nicht weniger als sieben vollständige Beleganalysen mit sehr guter Übereinstimmung sind angeführt!

[4] *M. Shioiri* und *S. Kanematsu*: Journ. of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists **12**, 180 (1934).

in den Analysengang miteinbezogen. In der Einleitung ist kurz die Arbeitsweise mit dem Filterstäbchen beschrieben. Zum Zweck der Analyse wurden Orthoklas und Diopsit bis zum Teilchendurchmesser unter 0,01 mm pulverisiert, bzw. wurden Kolloidanteile, die durch Ultrafiltration aus der Suspension der japanischen Säureerde bereitet worden waren, luftgetrocknet. Bei letzteren Bodenkolloiden wurde der Wassergehalt unter 105° durch 45 Minuten langes Erhitzen der Probe (3 bis 5 mg) im *Pregl*schen Trockenblock auf diese Temperatur ermittelt. Darnach wurde die Probe zuerst langsamer in der *Pregl*schen Mikromuffel, dann stärker in einer elektrischen Muffel geglüht und der Glühverlust bestimmt. Zur Bestimmung von SiO_2, Fe(II) + Fe(III), TiO_2, Al_2O_3, P_2O_5, MnO, CaO und MgO wurden 10 bis 20 mg Probe in einem Platintiegel mit treppenförmigem Rand (Abbildung im Original) und 4 ccm Fassungsvermögen mit der 6fachen Sodamenge aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wurde etwas Wasser zugefügt und mit Salzsäure neutralisiert, indem nach dem Vorbild von *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[1] ein halbkugelförmiger Glasdeckel mit hindurchführendem Einleitungsrohr benützt wurde. Durch Abrauchen mit Salzsäure wurde die Kieselsäure abgeschieden und nach der von *O. Wintersteiner*[2] für die Filtration des Bariumsulfats vorgeschlagenen Methode durch ein *Donau*sches Platinfilter[3] filtriert (Abbildung im Original). Dieses wurde samt der dieserart gesammelten Rohkieselsäure in dem treppenförmigen Platintiegel, in dem der Aufschluß erfolgt war, geglüht und gewogen. Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure ergab die reine Kieselsäure. Der Rückstand wurde in wenig Salzsäure gelöst und mit dem Filtrat der Kieselsäure vereinigt. Zur Trennung der übrigen Bestandteile mit Ausnahme von Kalium und Natrium wurde genau wie bei *M. Shioiri* und *T. Nagahara* (l. c.) verfahren. Die Bestimmung von Kalium und Natrium wurde so ausgeführt, daß 5 bis 20 mg Substanz in einem Platintiegel mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht wurden. Der Rückstand wurde dann nach der bekannten *Berzelius*-Methode[4] weiterbehandelt, um reines KCl + NaCl zu erhalten. Später wurde das Magnesium nicht mehr mit Bariumhydroxyd, sondern mit Oxin abgeschieden. Die weitere Trennung und Bestimmung von Kalium und Natrium erfolgte dann in der gleichen Weise, wie sie in der Abhandlung von *M. Shioiri* und *T. Nagahara* (l. c.) angegeben ist. Eine Tabelle zeigt die Resultate von insgesamt 5 vollständigen Mikroanalysen, welche sich in guter Übereinstimmung mit daneben angeführten Makroanalysen befinden.

---

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933).

[2] *O. Wintersteiner*: Mikrochem. **2**, 14 (1924); siehe auch das Lehrbuch von *F. Pregl-H. Roth.*

[3] *F. Emich*: Lehrbuch der Mikrochemie, München 1926.

[4] *F. P. Treadwell*: Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. II.

In der dritten japanischen Arbeit, von der Herr Dr. *M. Shioiri* dem Referenten gleichfalls dankenswerter Weise eine deutsche Zusammenfassung besorgte, berichtet *I. Iwasaki*[1] über die Anwendung der Methode von *Shioiri* und Mitarbeitern auf eine Art nicht völlig homogener, durch sehr kleine Einsprenglinge ausgezeichneter Laven. Zuerst sind einige Einzeltestbestimmungen von Fe, Al, Mg sowie eine Trennung von Ca und Mg, hierauf eine Analyse eines Testsubstanzgemisches, enthaltend Salze von Fe, Al, Ti, P_2O_5, Mn, Ca, Mg angegeben, die übungsgemäß ausgeführt wurden. Dann folgt die Analyse der genannten Laven nach den Vorschriften von *M. Shioiri* und *S. Kanematsu*. Eine daneben angeführte Makroanalyse steht in sehr guter Übereinstimmung mit diesen Mikroanalysen.

Von einem Oligonspat (einem manganhaltigen Siderit) führte *R. Reißner*[2] eine quantitative Mikroanalyse aus, da nicht mehr als 50 mg Substanz vorhanden waren, welche 70% Quarz als Gangart enthielten, so daß in einer Einwaage von 10 mg tatsächlich nur 3 mg des Carbonatminerals zur Analyse gelangten. Die bei dieser angewendete Arbeitstechnik und ebenso die Geräte waren die von *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[3] beschriebenen. Die Einwaage wurde in einem Platintiegel in Salzsäure (1 : 3) auf dem Wasserbad gelöst, die Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure abgeschieden und durch ein vorher mitgewogenes Platinfilter filtriert. Die Kieselsäure wurde durch Abrauchen mit Fluß- und Schwefelsäure bestimmt. Aus dem Filtrat wurde in einem Platintiegel das Eisen mit Kupferron gefällt und der Niederschlag zu Fe_2O_3 verglüht. Dann wurde dieses mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht und das Eisen in einem Mikrofilterbecher als Oxinverbindung nach *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*[4] gefällt und bestimmt. Im Filtrat der Kupferronfällung wurde die organische Substanz durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure zersetzt, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Jenaer Mikrofilterbecher gebracht und nach dem Vorbild der makroanalytischen Vorschrift von *C. Mayr*[5] mit α-Nitro-β-naphthol das Kobalt gefällt und als Nitronaphtholat ausgewogen. Im Filtrat wurde die organische Substanz wieder mit Salpetersäure zersetzt und aus der Lösung des Rückstandes Mangan und Zink mittels Ammonsulfid von Calcium und Magnesium getrennt. Die Sulfide wurden in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, mit Salzsäure abgeraucht und in der Lösung des Rückstandes die Trocknung des Zinks vom Mangan mit Oxin

[1] *I. Iwasaki*: Journ. of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists **13**, 92 (1935).
[2] *R. Reißner*: Ztrbl. Mineral., Geol, Paläont., Abt. A, 170 (1935).
[3] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933).
[4] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*: Mikrochem. **15**, 39 (1934).
[5] *C. Mayr*: Ztschr. analyt. Chem. **98**, 402 (1934).

in essigsaurer Lösung vorgenommen.[1] Eine mikroqualitative Prüfung des Zinkoxychinolats erwies das Fehlen von Nickel. Aus dem Filtrat der Zinkfällung wurde nach Zerstören der organischen Substanz das Mangan als $Mn_2P_2O_7$ bestimmt. Das Filtrat der Ammonsulfidfällung wurde eingedampft, das Schwefelammon durch Abrauchen mit Salpetersäure zerstört, der Rückstand in Salzsäure gelöst und das Calcium in ammoniakalischer Lösung als Oxalat ausgefällt und als solches gewogen. Aus dem Filtrat des Calciumoxalats wurde Magnesium ammoniakalisch mit Oxin gefällt und gewogen. Die Kohlensäure wurde aus der Differenz auf 100% berechnet.

Auch die Analyse von Diamanten nahmen *E. Dittler* und *R. Reißner*[2] mikroanalytisch vor. Es lagen 2 bis 5 mm große Kriställchen zur Untersuchung vor, die angeblich auf synthetischem Wege hergestellt worden waren. Bei Anwendung der gewöhnlichen makroanalytischen Verbrennungsmethoden fielen die Kohlenstoffwerte dauernd viel zu tief aus, weil die Verbrennung erst bei sehr hoher Temperatur einsetzte, dann jedoch beinahe explosionsartig verlief, so daß ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffes unvollständig verbrannte, nämlich nur zu CO, wie sich auch qualitativ leicht nachweisen ließ. Die mikroanalytische Methode der Verbrennung überwand diese Schwierigkeiten leicht. Für diese wurden die Splitter im Stahlmörser fein zerkleinert und davon 1 bis 2 mg in ein Platinschiffchen eingewogen und in einer Mikroverbrennungsapparatur nach *A. Friedrich*[3] der Kohlenstoff bestimmt. Beispielsweise ergab ein schwarzer Diamant, der bei der makroanalytischen Bestimmung 0.83% Aschenrückstand hinterlassen hatte, bei zwei Mikroverbrennungen 99.28 und 99.72% C. Die Verbrennung eines wasserklaren Diamantsplitters lieferte 100.06 und 99.83% C. Die Autoren schließen aus ihren Untersuchungen wohl mit Recht, daß die mikroanalytische Methode nicht nur wegen Ersparnis an kostbarem Material, sondern auch wegen der Sicherheit der Ausführung dem makroanalytischen Verfahren überlegen ist.

In einer Untersuchung über sekundäre Uranmineralien[4] bediente sich *R. Nováček* weitgehend der Analysenvorschriften von *F. Hecht* und Mitarbeitern.[5] Der Analysengang war folgender: Der Wassergehalt wurde durch langsames Erhitzen der Probe in einem kleinen Gefäß (1 ccm Fassungsraum) auf 250 bis 280° (bei den silikatischen Proben noch höher)

[1] *R. Berg*: Das o-Oxychinolin „Oxin", Sammlung „Die chemische Analyse", Bd. 34, Stuttgart 1935.

[2] *E. Dittler* und *R. Reißner*: Ztrbl. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A. 97 (1936).

[3] *A. Friedrich*: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Wien 1933; derselbe: Mikrochem. 19, 23 (1935).

[4] *R. Nováček*: Věstník Král. Čes. Spol. Nauk. 2, 1 (1935).

[5] *F. Hecht*: Mikrochem. 10, 45 (1931); derselbe: Amer. Journ. Science (V), 27, 321 (1934); *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*: Mikrochem. 15, 39 (1934).

festgestellt. Es konnte dabei gezeigt werden, daß bei diesen Temperaturen keine wesentliche Menge von SO_3 entwich. Die Einwaage betrug 4 bis 12 mg. In den Sulfaten wurde Kupfer durch Mikroelektrolyse abgeschieden, ebenso das Blei, doch wurden die Bleiwerte stets durch eine Bestimmung als Bleisulfat überprüft. Eisen wurde vom Uran durch Fällung mit Ammoniak bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat getrennt (doppelte Fällung) und zu Fe_2O_3 geglüht. Nach Zersetzung des Hydroxylamins mit Salpetersäure wurde das Uran nach *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*[1] als Oxychinolat bestimmt. Zum Vergleich versuchte der Verfasser auch, Uran einige Male in einem Porzellantiegel als Ammoniumuranat zu fällen und zu U_3O_8 zu verglühen, aber die Resultate waren nicht so gut, da die Fällung trotz Anwendung von kohlensäurefreiem Ammoniak nicht ganz vollständig war. Das Uranoxychinolat wurde in einem Jenaer Mikrofilterbecher gefällt und gewogen, ebenso das Calcium als Oxalat. Magnesium wurde lediglich in Spuren gefunden. SO_3 wurde mit Bariumchlorid in einer eigenen Einwaage gefällt. Auf Gegenwart von Arsen wurde nach *Sanger-Black*[2] untersucht. Für die Bestimmung der Kieselsäure wurde die Mikromethode von *E. Schwarz-Bergkampf*[3] benutzt, die sich ausgezeichnet bewährte. Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure ergab den Betrag an reinem SiO_2. Verschiedene wertvolle Resultate wurden durch diese Analysen erzielt. Johannit von Joachimsthal erwies sich als $CuO \cdot 2UO_3 \cdot 2SO_3 \cdot 7H_2O$. Mikroanalysen von 6 Uranopiliten von Cornwall, Johanngeorgenstadt, Příbram, Joachimsthal führten zu dem Ergebnis, daß diesem Mineral die Formel $6UO_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$ zuzuweisen ist, wobei x gewöhnlich 16 oder 17 ist. Auch ein teilweise dehydrierter β-Uranopilit mit nur 10 H_2O ließ sich nachweisen. Auf Grund von drei weiteren Mikroanalysen konnte Zippeiten von Joachimsthal die Formel $2UO_3 \cdot SO_3 \cdot xH_2O$ zugeschrieben werden ($x = 5$ bis 6). Ein weiteres sekundäres Uranmineral von Joachimsthal war Uranotil, dem auf Grund einer Mikroanalyse von 7,5 mg Material die Formel $CaO \cdot 2UO_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ entsprach. Schließlich wurden noch zwei Proben von Cuprosklodowskit von Joachimsthal analysiert. Die mit Einwaagen von 4,5 mg und 8,5 mg erzielten Ergebnisse sprachen für die Formel $CuO \cdot 2SiO_2 \cdot 2UO_3 \cdot 6H_2O$. Von allen diesen Mineralien wurden außer der chemischen Zusammensetzung auch die physikalischen Eigenschaften ermittelt. Die Arbeit ist ein schönes Beweisstück für den Wert mikroanalytischer Methoden — und zwar insbesondere solcher für seltenere Mineralien — in der Mineralogie.

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Monatsh. Chem. **53** bis **54**, 596, *Wegscheider*-Festschrift (1929).

[2] *F. P. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I, II, Wien-Leipzig.

[3] *E. Schwarz-Bergkampf*: Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 268 (1930).

Von *K. Schoklitsch*[1] wurde versucht, eine indirekte Methode der Kieselsäurebestimmung für die Mikroanalyse anzuwenden. Die Mikromethode wurde vor einigen Jahren von *N. A. Tananajeff* und *F. I. Pertschik*[2] angegeben und später von *G. T. Galfajan* und *W. M. Tarajan*[3] verbessert. Sie beruht darauf, daß das Silikat mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht wird und so die Fluoride in Sulfate übergeführt werden. Da nun durch Glühen auch bei hohen Temperaturen aus diesen die Schwefelsäure nicht ganz ausgetrieben werden kann, wird eine abgewogene Menge Natriummetaphosphat, das durch Glühen von „Phosphorsalz" bereitet worden ist, hinzugegeben und nunmehr unter Schmelzen des Metaphosphats solange erhitzt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Bei dieser Behandlung gehen die letzten Reste der Schwefelsäure weg und, falls der Glühverlust des Minerals bekannt ist, läßt sich auf einfache Weise der Kieselsäuregehalt berechnen. *K. Schoklitsch* versuchte, diese Methode für die Zwecke der Mikroanalyse umzuarbeiten, stellte aber fest, daß das Metaphosphat einerseits hygroskopisch ist und sich daher auf der Mikrowaage schlecht wägen läßt, anderseits schon bei 700 bis 800° merklich flüchtig ist, wobei der Glühverlust bei konstanter Temperatur proportional der Erhitzungsdauer sein soll. Durch Diagramme werden diese Angaben erläutert. Da ein elektrischer Ofen nicht zur Verfügung stand, wurde eine besondere Anordnung getroffen, um den Platintiegel mit der Substanz und dem Metaphosphat vor den Flammengasen zu schützen. Es wurde schließlich folgender Arbeitsgang eingehalten: Etwa 7 bis 14 mg des fein zerriebenen Silikatpulvers werden in einem Platintiegel mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Der Vorgang wird wiederholt und hierauf der Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure abgeraucht, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Die Behandlung mit Salpetersäure ist notwendig, um vollständige Oxydation der Eisenoxyde zu erreichen, welche zur Erzielung richtiger Resultate erforderlich ist, da ein konstanter Glühverlust in Rechnung gesetzt werden muß. Der Tiegel wird samt seinem Inhalt auf der Mikrowaage gewogen, dann wird eine bestimmte Menge frisch geglühten Natriummetaphosphats zugefügt und wieder gewogen. Hierauf wird der Rückstand vorsichtig mit Metaphosphat aufgeschmolzen. Nach 1 Stunde Glühens bei 700 bis 800° wird der Tiegel samt Inhalt 4 Minuten lang auf dem Kupferblock im Exsikkator und dann 1 Minute in der Waage abkühlen gelassen (wegen der Hygroskopizität des Metaphosphats nicht länger!) und dann gewogen.[4] Nach 10 Minuten weiteren Glühens wird

[1] *K. Schoklitsch*: Mikrochem. **18**, 144 (1935).
[2] *N. A. Tananajeff* und *F. I. Pertschik*: Ztschr. analyt. Chem. **88**, 348 (1932).
[3] *G. T. Galfajan* und *W. M. Tarajan*: Ztschr. analyt. Chem. **92**, 417 (1933).
[4] Der Referent möchte seine Bedenken äußern, ob sich bei so kurzem Abkühlenlassen genaue und reproduzierbare Wägeresultate erzielen lassen.

wieder abkühlen gelassen, gewogen und allenfalls der ganze Vorgang nochmals wiederholt. Gleichzeitig ist eine Glühverlustkurve des Natriummetaphosphats unter *ganz gleichen Bedingungen* aufzunehmen und die Gewichtsabnahme des Tiegels mit Inhalt auf Grund dieser Kurve entsprechend zu korrigieren. Sobald nach 10 Minuten langem Erhitzen die Gewichtsabnahme nicht mehr größer ist als die entsprechende Abnahme des Metaphosphats allein, ist das letzte Gewicht als das richtige anzunehmen. Alles weitere ist dann eine einfache Rechenaufgabe. Die Methode gibt keine größere Genauigkeit als die Makromethode, bedeutet jedoch einen großen Zeitgewinn. *Schoklitsch* gibt zum Schluß als Beleganalysen einige Mikrobestimmungen der Kieselsäure in Basalt, Granat, Omphazit und Hornblendefels an, denen er Makrovergleichsanalysen dieser Mineralien und Gesteine gegenüberstellt, welche in befriedigender Übereinstimmung damit stehen.

In einer zweiten Arbeit berichtet *Schoklitsch*[1] über die Fortsetzung seiner Untersuchungen auf dem Gebiet der Silikatmikroanalyse, welche sich auf die Trennung und Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan erstreckten. Er bediente sich dabei durchwegs des *Pregl*schen Filterröhrchens. Zunächst wurden an gestellten Eisen- und Aluminiumlösungen die Fällung und Trennung der beiden Oxychinolate in Gegenwart von Malonsäure[2] für die Zwecke der Mikroanalyse untersucht. Bei Einhaltung bestimmter Arbeitsvorschriften (Fällung unter 60 bis 70°; viel Malonsäure) gelang die Trennung aus essigsaurer ammonacetathaltiger Lösung, in der nur das Eisenoxychinolat ausfällt, sehr gut. Das Aluminium wird nach diesem Verfahren aus dem Filtrat der Eisenfällung als Oxychinolat gefällt, sobald die Lösung ammoniakalisch gemacht wird. Die hohe Malonsäurekonzentration wurde immerhin als störend empfunden, so daß der Autor für den späteren Silikatanalysengang die Trennung von Eisen und Aluminium mit Kupferron vorzog.

Der Analysengang wurde an einer geschlämmten Roterde und an einem Omphazit erprobt, von denen genaue Makroanalysen vorlagen. Die Kieselsäure wurde wie in der vorhergehend besprochenen Arbeit bestimmt. Der sonstige Arbeitsgang war folgender: Die Einwaage (10 bis 15 mg) des Silikates wird in einem Mikroplatintiegel mit wenig Schwefelsäure und Flußsäure aufgeschlossen und vorsichtig über einem Mikrobrenner bis zur Trockene abgeraucht. Der Mikrotiegel mit dem Rückstand wird (direkt oder nach Aufschluß mit Soda) in ein Mikro-*Kjeldahl*-Kölbchen gebracht und der Inhalt auf dem Wasserbad in verdünnter Salzsäure gelöst. Tiegel und Deckelchen werden mit einem Platinhäkchen herausgeholt und abgespült. Mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Stopfens mit

[1] *K. Schoklitsch*: Mikrochem. **20**, 247 (1936).

[2] *R. Berg*: Das o-Oxychinolin „Oxin", S. 70, Stuttgart 1935.

Absaug- und ausgezogenem Ansaugröhrchen wird nunmehr in dem Kölbchen die Lösung unter Luftdurchsaugen auf dem Wasserbad eingedampft. Nach Oxydation mit Perhydrol wird mit sehr verdünnter Salzsäure aufgenommen und in essigsaurer Lösung in der üblichen Weise mit Oxin das Eisen, Aluminium und Titan gefällt. Nach dem Absitzen auf dem Wasserbad wird der Niederschlag aus dem Kölbchen in das *Pregl*-Filterröhrchen abgehebert. Das Filtrat wird in einem zweiten Mikro-*Kjeldahl*-Kölbchen in der von *A. Soltys*[1] angegebenen Form aufgefangen. Es enthält Calcium, Magnesium, Mangan (und Phosphorsäure[2]). Der Oxinniederschlag wird im Filterröhrchen mit heißer alkoholischer Salzsäure (1 : 1) gelöst und in das erste Kölbchen zurückgesaugt. Das Oxin wird auf dem Wasserbad nach dem Eindampfen mit Salpetersäure und Perhydrol zersetzt und der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Aus dieser Lösung werden nun mit 1%iger Kupferronlösung Gesamteisen und Titan gefällt und so vom Aluminium getrennt. Der Niederschlag wird wiederum durch ein Filterröhrchen gesaugt und das Filtrat in einem Mikro-*Kjeldahl*-Kölbchen aufgefangen. Der Kupferronniederschlag (Fe, Ti) wird mittels alkoholischer Salzsäure in das Kölbchen zurückgelöst und das Kupferron in diesem, wie vorhin für das Oxin beschrieben, mit Salpetersäure und Perhydrol zersetzt. Aus der Lösung des Rückstandes werden Eisen und Titan als Oxychinolate gefällt, in einem Filterröhrchen gesammelt und nach dem Trocknen gewogen. Hierauf wird der Niederschlag wiederum in alkoholischer Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, das Oxin zerstört, der Rückstand mit sehr verdünnter kalter Schwefelsäure aufgenommen und in der farblosen Lösung das Titan mit Wasserstoffsuperoxyd zu Pertitansäure oxydiert und colorimetrisch bestimmt. Aus dem so erhaltenen TiO_2 wird Ti-Oxychinolat berechnet, vom gemeinsamen Gewicht der beiden Oxychinolate abgezogen und daraus das Eisen ermittelt. Im Filtrat des (Fe, Ti)-Kupferronniederschlages wird durch Abdampfen und Abrauchen mit Salpetersäure und Perhydrol das Kupferron zersetzt und in essigsaurer Lösung Aluminium als Oxychinolat gefällt. Es kann gewogen oder auch mikromaßanalytisch durch Bromid-Bromat-Titration des Oxinkomplexes bestimmt werden. Dasjenige Filtrat, welches Calcium, Magnesium und Mangan enthält, wird im Mikro-*Kjeldahl*-Kölbchen eingedampft, Oxin in der beschriebenen Weise zerstört und Calcium aus der essigsauren Lösung des Rückstandes als Oxalat gefällt und als solches gewogen. Aus dem Filtrat werden in ammoniakalischer Lösung Magnesium und Mangan zusammen mit alkoholischer 1%iger Oxinlösung gefällt und gewogen. Nach Auflösen des Niederschlages und Zerstören des Oxinkomplexes wird die salpetersaure Lösung bei Gegenwart von Silbernitrat mit Ammonpersulfat oxydiert und das Mangan

[1] *A. Soltys*: Mikrochem. **19**, 304 (1936).
[2] Anmerkung des Referenten.

colorimetrisch bestimmt. Daraus kann Maganoxin berechnet und dieses vom Gewicht des gemeinsamen Niederschlages (Mg- + Mn-Oxin) abgezogen werden. Auch das Calciumoxalat wurde in der gleichen Weise colorimetrisch auf Mangan geprüft, jedoch erfolglos. Für die colorimetrische Bestimmung geringer Manganmengen eignet sich vor allem eine von *I. M. Korenman*[1] angegebene Methode. Vier Mikroanalysen wurden in einer Tabelle den entsprechenden Makroanalysen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

Eine Veröffentlichung von *F. Hecht* und *E. Kroupa*[2] handelt über die Bedeutung der quantitativen Mikroanalyse radioaktiver Mineralien für die geologische Zeitmessung. Nach Besprechung der sogenannten „Bleimethode“[3] folgen in einem zweiten Abschnitt 19 Mineralanalysen, von denen der größte Teil Mikrovollanalysen waren, während die restlichen Analysen nur die Bestimmung von Blei, Uran und Thorium zum Zwecke der Altersbestimmung umfaßten. Zum Teil handelte es sich um die Bestimmung von Zehntel- und Hundertstelprozenten Blei und Uran in Einwaagen von der Größenordnung 1 g. Auf das Methodische ist in dieser Arbeit nicht eingegangen, wohl aber ist die Bestimmung des geologischen Alters der einzelnen Minerale angegeben und in mehreren Fällen sind Analysen anderer Autoren danebengestellt, welche die Befunde der beiden Verfasser bestätigten. Unter anderem wurde eine vollständige Mikroanalyse eines Allanits, also eines Silikats des Calciums, Eisens und der seltenen Erden mit 14 Bestandteilen (die in zwei Fraktionen getrennten seltenen Erden als zwei Bestandteile gezählt) ausgeführt. Die Bestimmung von Blei (0,034%) und Uran (0,039%) wurde an einer Sondereinwaage von 0,25 g ausgeführt. Die zum Vergleich angegebene und an einer viel größeren Substanzmenge ausgeführte Analyse sorgfältig ausgewählter Allanitkristalle vom selben Fundort (Analytiker *H. V. Ellsworth*[4]), bei der Blei, Uran und Thorium bestimmt wurden, ergab für Blei und Thorium sehr gut übereinstimmende Werte, lediglich der Uranwert betrug 0,11% (gegenüber 0,039%). Die übrigen in der besprochenen Arbeit angeführten Minerale sind: Uraninit von Portland, Connecticut, U. S. A. (in vier Schichten analysiert), Uraninit von Fitchburg, Massachusetts, U. S. A., Uraninit von Rock Landing, Connecticut, U. S. A., Pechblende von Wölsendorf, Bayern (Erstlingsanalyse), Pechblende von Schmiedeberg, Sachsen (Erstlingsanalyse, 19 Bestandteile), Pechblende von St. Joachimsthal, Tschechoslowakei, Uraninit von Berg bei Frederikshald, Norwegen, Uraninit von Ivey Claim, Canada, Uraninit von Jim Claim, Canada, Pechblende von der Kirk Mine, Gilpin Co., Colorado, U. S. A., Thorianit

[1] *I. M. Korenman*: Mikrochem. **15**, 289 (1934).
[2] *F. Hecht* und *E. Kroupa*: Ztschr. analyt. Chem. **106**, 82 (1936).
[3] Siehe S. 126.
[4] Bull. National Research Council No. **80**, 343 (1931).

(Mischprobe) von Ceylon, Monazit vom Huron Claim, Manitoba, Canada,[1] Allanit von Amherst Co., Virginia, U. S. A., Kolmasche aus Schweden.

A. C. Lane[2] berichtet über die von *F. Hecht* ausgeführte Mikroanalyse eines nur 30 mg schweren Uraninitkristalles von Fitchburg, Massachusetts, U. S. A.[3] Davon wurden 18 mg für die Hauptanalyse und 6 mg für die Bestimmung von Feuchtigkeit und Glühverlust verwendet. Aus dem für die Berechnung des geologischen Alters maßgeblichen Verhältnisse $\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th} = 0{,}049$ berechnete sich ersteres zu 360 Millionen Jahren, d. h. das Mineral muß zu Beginn des Silurs entstanden sein. Dieses durch die Analyse gefundene Alter steht in bester Übereinstimmung mit demjenigen, das dem Fitchburg-Granit, in dem sich der Uraninitkristall fand, aus geologischen Gründen schon vorher zugeschrieben worden war.

W. G. Foye und *A. C. Lane*[4] beziehen sich in einer Arbeit über geologische Zuweisungen mit Hilfe radioaktiver Mineralien in den metamorphen Gesteinen Süd-Neuenglands auf sieben Mikroanalysen von Uraninitkristallen, bzw. Schichten *eines* solchen Kristalles, die von *F. Hecht* ausgeführt wurden,[5] sowie auf fünf von *W. F. Hillebrand*[6] stammende Makroanalysen ähnlicher Kristalle. Die Übereinstimmung der sogenannten „Bleiverhältnisse" $\left(\text{„Lead ratios"}: \frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}\right)$ ist überzeugend und in allen Fällen nahe 0,04 entsprechend einem ungefähren Alter von 280 bis 290 Millionen Jahren. Dies wurde durch die Analyse eines Monazites (also eines Thoriumminerales!) vom selben Fundort[7] bestätigt, aus der sich ein Alter von 278 Millionen Jahren berechnete.

Weitere Berichte über die Arbeiten von *F. Hecht*, *W. Reich-Rohrwig* und *E. Kroupa* finden sich in dem jährlich erscheinenden „Report of the Committee on the Measurement of Geologic Time"[8].

In einer Arbeit von *H. S. Spence* und *O. B. Muench*[9] über den Monazit von West Portland Township, Quebec, Canada, ist die Mikroanalyse dieses Minerales nach *F. Hecht* und *E. Kroupa* (l. c.) zum Vergleich und zur Ergänzung zitiert.

[1] Auf Grund der Analyse gehört dieses Mineral zu den ältesten der Erde (1850 Millionen Jahre), was durch Uraninitanalysen vom selben Fundort (*H. V. Ellsworth*) bestätigt wurde.

[2] *A. C. Lane*: Science (N. S.) **78**, 435 (1933).

[3] Siehe das Referat über die vorangehende Arbeit von *F. Hecht* und *E. Kroupa*.

[4] *W. G. Foye* und *A. C. Lane*: Amer. Journ. Science (V) **28**, 127 (1934).

[5] Zitiert bei *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochem. **12**, 281 (1933), sowie bei *F. Hecht* und *E. Kroupa*: Ztschr. analyt. Chem. **106**, 82 (1936).

[6] *W. F. Hillebrand*: Bull. U. S. Geological Survey **78**, 43 (1891).

[7] *C. N. Fenner*: Amer. Journ. Science (V) **23**, 331 (1932).

[8] Herausgegeben vom National Research Council, Washington, D. C. (1932 bis 1937).

[9] *H. S. Spence* und *O. B. Muench*: Amer. Mineralogist **20**, 724 (1935).

Zwei vollständige Mikroanalysen der Pechblende vom Großen Bärensee, North West Territory, Canada, sowie des Uraninits von Wilberforce, Ontario, Canada, mit 18 bzw. 13 Bestandteilen, sind in einer anderen Abhandlung von *F. Hecht* und *E. Kroupa*[1] enthalten. Die Verfasser bestimmten auch das Atomgewicht des radioaktiv entstandenen Bleies beider Minerale. Die mikroanalytische Methode für die Gesamtanalyse wurde in diesem Fall nicht aus Mangel an Material, sondern aus Gründen der Arbeits- und Zeitersparnis angewendet.

In einer mineralogischen Arbeit von *A. Holmes*[2] über die Transfusion von Quarzxenolithen in alkalisch basischen und ultrabasischen Laven von Südwest-Uganda, Afrika, dienen drei Mikroanalysen vulkanischer Gläser, die von *F. Hecht* ausgeführt wurden, neben einigen älteren Lavaanalysen anderer Analytiker als Grundlage für die Untersuchungen des Verfassers. Bei diesen Mikroanalysen wurden SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O^+ ,H_2O^-, CO_2, TiO_2, P_2O_5, SO_3, MnO ausschließlich auf mikroanalytischem Wege bestimmt. Bezüglich der Methoden ist auf eine künftige Publikation von *F. Hecht*[3] verwiesen.

In jüngster Zeit brachte *F. Hecht*[4] eine Beschreibung der Behelfe und der Anwendungen der quantitativen Mineralmikroanalyse mit Abbildungen, jedoch ohne neues experimentelles Material.

Derselbe Autor[5] beschreibt ferner eine Apparatur zur mikroanalytischen Bestimmung des Wassers in anorganischen Substanzen, insbesondere in Mineralen. Sie ist weitgehend nach dem Vorbild der gegenwärtig für die organische Mikroelementaranalyse zum Gebrauch üblichen Apparaturen gebaut. Die Substanz wird in ein Platinschiffchen eingewogen und das Wasser mit Hilfe eines Stromes trockener Luft durch Erhitzen mittels eines elektrischen Röhrenofens ausgetrieben. Die Absorption erfolgt in einem mit „Anhydrone" (wasserfreiem Magnesiumperchlorat) gefüllten Absorptionsrohr nach *A. Friedrich*,[6] das sich bestens bewährte. Der Referent möchte bei dieser Gelegenheit einen Irrtum richtigstellen, der ihm in der Einleitung zu der erwähnten Arbeit unterlaufen ist. Er gab dort an, daß *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*[7] schon früher eine direkte Wasserbestimmung durch Glühen der Probe in einem Verbrennungsrohr und *Wägung des aufgefangenen Wassers* ausgeführt hätten. Aus den Analysenzahlen dieser Autoren geht jedoch hervor, daß die Mineralprobe (Kolbeckit) zwar im Verbrennungsrohr erhitzt,[8] jedoch auch

[1] *F. Hecht* und *E. Kroupa*: Ztschr. anorg. allgem. Chem. **226**, 248 (1936).
[2] *A. Holmes*: Mineral. Magazine **24**, 408 (1936).
[3] *F. Hecht*: Mikrochim. Acta (in Druck).
[4] *F. Hecht*: Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 243 (1937).
[5] *F. Hecht*: Mikrochim. Acta **1**, 194 (1937).
[6] *A. Friedrich*: Mikrochem. **19**, 23 (1935).
[7] *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochem. **11**, 200 (1932).
[8] Siehe S. 125.

nur der *Glühverlust* bestimmt wurde, offenbar weil bei der verwendeten Einwaage von 0,245 mg dieser Glühverlust nur 60 γ betrug. Die direkte Bestimmung einer derartig geringen Wassermenge wäre angesichts des bei Verbrennungsapparaturen vorkommenden Blindwertes für H_2O zweifellos mit einer völlig unzulässigen Unsicherheit behaftet gewesen, da ja das Wasser als solches ausgewogen worden wäre. Hingegen blieb in der besprochenen Veröffentlichung von *F. Hecht* die mikroanalytische Bestimmung des Wassers in Kohlen nach *F. Vetter*[1] versehentlich unerwähnt.

Die Bestimmung von UO_2 und UO_3 in verschiedenen Schichten eines Uraninitkristalls (Cleveit von Auselmyren, Aust-Agder, Norwegen) an etwa 50 mg ermöglichten *E. Gleditsch* und *R. Bakken*.[2] Die Schichten wurden auf mechanischem Wege von einem Kristall abgetrennt und die Proben durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Lösung gebracht. Der UO_2-Gehalt wurde durch Titration mit 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung bestimmt. Die Lösung wurde dann vom Ungelösten und vom Bleisulfat abfiltriert und in einem *Jones*-Reduktor alles Uran reduziert. Neuerliche Titration mit Permanganat ergab das Gesamturan. Es zeigte sich dabei, daß sowohl der Gesamtgehalt an Uran als auch das Verhältnis UO_2/UO_3 im Kristallkern den höchsten Wert erreichte und nach außen hin abnahm.

O. Hackl[3] befaßt sich mit der mikroanalytischen Bestimmung von FeO in Silikaten und verwendet dabei ein der üblichen makroanalytischen Methode ähnliches Verfahren. Die Silikatprobe wird mit Schwefelsäure und Flußsäure in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen und dann mit einer 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung titriert, wobei 0,01 ccm der Permanganatlösung 72 γ FeO entsprechen. Belegziffern sind nicht angegeben.

[1] *F. Vetter*: Mikrochem. **10**, 407 (1931/32); siehe auch S. 125.
[2] *E. Gleditsch* und *R. Bakken*: Mikrochim. Acta **1**, 83 (1937).
[3] *O. Hackl*: Mikrochem. **21**, 224 (1937).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Beamish, F. E., Russell, J. J. und *Seath, J.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): The determination of gold. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 174 (1937).

Christman, A. A., Block, W. D. und *Schultz, J.* (Univ. of Michigan Medic. School, Ann. Arbor, Mich.): Determination of carbon monoxide in air. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 153 (1937).

Damerell, V. R. und *Spremulli, P.* (Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio): Areametric estimation of small amounts of sulfate as barium sulfate. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 123 (1937).

Duckert, R. (Labor. de Chim. analytique et de Microchimie de l'Univ., Genève): Recherches sur les réactifs organiques, susceptibles d'applications à l'analyse minérale. I. La 9-méthyle-2.3.7-trioxy-6-fluorone, réactif spécial de l'antimoine. Helv. chim. Acta **20**, 362 (1937).

Jensen, E. (keine Ortsangabe): Eine Reaktion auf Mangan. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 178 (1937).

Kolthoff, I. M. und *Yutzy, H.* (Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Volumetric determination of bromide after oxidation to bromate in the presence of much chloride. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 75 (1937).

---

[1] 15. Mai 1937 bis 10. Juli 1937. — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber mikromethodisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem. Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Kramer, G. (Leipzig, physikal.-chem. Inst. d. Univ., Chem. Abt.): Nachweise verwandter Elemente nebeneinander in einem Tropfen. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 16 (1937).

Lehrman, L., Manes, M. und *Kramer, J.* (Chem. Lab. of the City College of New York, New York, N.-Y.): Organic reagents in qualitative analysis. III. The analysis of the common metals of the alkaline earth group and magnesium using 8-hydroxyquinoline. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 941 (1937).

Mahr, C. und *Ohle, Hertha* (Marburg/Lahn, Chem. Inst. d. Univ.): Thioharnstoff in der quantitativen Analyse. Eine neue Cadmiumbestimmung und Trennung des Cadmiums vom Zink. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 1 (1937).

Manov, G. G. und *Kirk, P. L.* (Univ. of Calif. Medic. School, Berkeley, Calif.): The determination of sulfate ion. The microvolumetric chromate method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 198 (1937).

Menzel, H. und *Hagen, W.* (Dresden, T. H., Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chemie): Studien an Alkaliphosphaten und -arsenaten. III. Tertiäre Natriumarsenate. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 49 (1937). Kristallmikrophotographien.

Miller, J. F. (School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State Coll., State College, Pa.): A new reagent for the detection of cerium. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 181 (1937).

Overman, O. R. und *Garrett, O. F.* (Dept. of Dairy Husbandry, Illinois Agricultural Experiment Station, Urbana, Ill.): Determination of sodium. Removal of phosphorus before determining sodium by the uranyl zinc acetate method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 72 (1937).

Schwarz, R. und *Pietsch, G.* (Königsberg i. Pr., Chem. Inst. d. Univ.): Versuche zur Darstellung des Siliciumdichlorides. Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **232**, 249 (1937). Enthält Halbmikro-Siliciumbestimmungen.

Servigne, M. und *Vassy, E.* (vorgelegt von *Urbain, G.*): Sur une application de la luminescence à l'analyse quantitative; micro-dosage de l'élément samarium. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1566 (1937).

Sideris, C. P. (Pineapple Producers Coop. Assoc. Ltd., Honolulu, Hawaii): Colorimetric microdetermination of cobalt and potassium. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 145 (1937).

Werr, Dr. *F.* (Forschungsinst. Klein-Wanzleben, Zuckerfabrik Klein-Wanzleben, vorm. Rabbethge, Giesecke A. G.): Eine Xylenolmethode zum qualitativen Nitratnachweis. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 81 (1937).

Wilcox, L. V. (U. S. Dept. of Agric., Bureau of Plant Industry, Rubidoux Lab., Riverside, Calif.): Determination of potassium by means of trisodium cobaltinitrite in the presence of nitric acid. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 136 (1937).

Yagoda, H. (Fordham Univ., New York, N. Y.): Applications of confined spot tests in analytical chemistry. Preliminary paper. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 79 (1937).

Yoe, J. H. und *Hall, R. T.* (Cobb Chem. Lab., Univ. of Virginia): A study of 7-iodo-8-hydroxy-quinoline-5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 872 (1937).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Auméras, M. und *Vergnoux*, Mlle. *A. M.* (Lab. de Chim. gén. de la Fac. des Sci. de Lyon): Sur une technique d'étude de l'absorption dans l'infrarouge des substances organiques. (1er mémoire.) Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 825 (1937).

Banerjee, T. (Chem. Lab., Univ. of Dacca, Bengalen): On the photochemical oxidation of organic substances by hydrogen peroxide in acid medium with inorganic sols as photosensitiser. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 59 (1937). Enthält mikroanalytische Methoden.

Bedel, Ch. (vorgelegt von *Lebeau, P.*): Sur la détermination de la solubilité des électrolytes peu solubles précipités en présence de leurs produits de réaction. Application au chlorure d'argent. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1651 (1937).

Bonét-Maury, P. (vorgelegt von *Perrin, J.*): Utilisation des photoéléments à couche d'arrêt pour les mesures radioactives. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1641 (1937).

Brewer, A. K. (Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Abundance ratio of the isotopes of potassium in animal tissues. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 869 (1937).

Brus, G. (Soc. Chim. de France, Section de Bordeaux): Sur la constante cryoscopique du camphre. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 814 (1937).

Chamié, Catherine (vorgelegt von *Perrin, J.*): Sur l'identification rapide par le rayonnement γ de l'actinium, du radiothorium et du mésothorium. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1328 (1937).

Cruse, Dr. *K.* (Inst. f. theor. Hüttenkunde und physik. Chem. der T. H. Aachen): Die quantitative Emissionsspektralanalyse. Angew. Chem. **50**, 397 (1937). Übersicht.

Ewing, W. E. und *Fisher, H. M.* (William H. Chandler Lab. of Lehigh Univ., New Haven, Conn.): Studies on the vapour pressure-temperature relations of the binary system zinc nitrate-water. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1046 (1937).

Fromherz, H., Sonderhoff, R. und *Thomas, H.* (Physik.-chem. Inst. d. Univ. München): Eine einfache Methode zur Bestimmung des D_2O-Gehaltes kleiner Wassermengen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1219 (1937).

Gründer, W. und *Sauer, H.* (Aufbereitungslab. der T. H. Breslau): Die Ermittlung von Körnungskennlinien und Oberflächen von Zerkleinerungsprodukten am Beispiel von Mehl. Kolloid-Ztschr. **79**, 17 (1937).

Hahn, O., Meitner, L. und *Straßmann, F.* (Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem): Über die Trans-Urane und ihr chemisches Verhalten. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1374 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Köhn, M. (Freiburg i. B.) und *Mainzhausen, L.*: Über den Einfluß des Lichtes auf die rhythmische Fällung von Silberchromat in Gelatine. Kolloid-Ztschr. **79**, 316 (1937). Unter Verwendung verdünnter Lösungen.

Majer, Vl. (Inst. f. theor. Physik, Kopenhagen): Über den Ladungsaustausch zwischen den Thallo- und Thalliionen. Ztschr. physikal. Chem. (A), **179**, 51 (1937).

Mellon, M. G. (Purdue Univ., Lafayette, Ind.): The rôle of spectrophotometry in colorimetry. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 51 (1937).

Mumbrauer, R. und *Fricke, R.* (Wolfen, I. G. Werk und Stuttgart, Lab. f. anorg. Chem. der T. H.): Untersuchungen der Bildungsweise und Struktur aktiver Beryllium- und α-Eisen-III-Oxyde mit der Emaniermethode *Otto Hahns* und mit Röntgenlicht. Ztschr. physikal. Chem. (B), **36**, 1 (1937).

Mumbrauer, R. (Lab. f. anorg. Chem. d. Techn. H. Stuttgart): Untersuchungen der Adsorption von Wasser und Kohlendioxyd durch aktive Oxyde mit der Emaniermethode *Otto Hahns*. Ztschr. physikal. Chem. **36** B, 20 (1937).

Noddack, Prof. Dr. *W.* und *Brukl*, Dr.-Ing. *A.* (Inst. f. physik. Chem. d. Univ., Freiburg i. Br.): Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden. Angew. Chem. **50**, 362 (1937).

Okamoto, G. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Japan): On the interchange equilibrium of deuterium: Partition between water and hydroxyl group: Number of interchangeable hydrogen atoms in complex salts. Journ. of the Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III, Chemistry, II, Nr. 2, 81 (1936).

Reitz, O. (Leipzig, physik.-chem. Inst. d. Univ.): Zur allgemeinen Säuren- und Basenkatalyse in leichtem und schwerem Wasser. Die durch Wasserstoffionen katalysierte Bromierung des Acetons. Ztschr. physikal. Chem. (A), **179**, 119 (1937).

Spiers, C. W. F. und *Wibaut, J. P.* (Amsterdam, Lab. for Org. Chem. of the Univ.): Ultra-violet absorption spectra of pyridine and pyridine derivatives. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 573 (1937).

Tomeš, J. (keine Ortsangabe): Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part LXVII. Equation of the polarographic wave in the electrodeposition of hydrogen from strong and weak acids. Collection Trav. chim. Tchécosl. **9**, 150 (1937).

v. Tongeren, W. (Utrecht, Mineralog.-Geol. Institut der Rijks-Universiteit): Een verbetering in het uitmeten van spectraalnegatieven tevens een verhooging van de gevoeligheid der spectraalanalytische methode. Chem. Weekbl. **34**, 340 (1937).

Volmer, M. und *Seydel, G.* (Dissert. Fakult. allg. Wissenschaften der T. H. Berlin): Über die Entwässerungsgeschwindigkeit des Manganooxalat-Dihydrats. Ztschr. physikal. Chem. (A), **179**, 153 (1937).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Baker, R. H. und *Barkenbus, Ch.* (Univ. of Kentucky, Lexington, Ky.): Detection of the elements in organic compounds. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 135 (1937).

Ekeley, J. B. und *Ronzio, A. R.* (Chem. Lab. of the Univ. of Colorado, Boulder, Colo.): The structure of benzamidine-glyoxal and of its compounds with aromatic aldehydes. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1118 (1937). Lichtabsorptionsversuche in sehr verdünnten Lösungen.

Freytag, H. (Inst. f. Botanik, Warenkunde, techn. Mikroskopie und Mykologie an der Deutschen T. H., Brünn): Der Schwefelnachweis in organischen Verbindungen. Darstellung des hierzu benötigten Reagenses. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 93 (1937).

Goodloe, P. und *Frazer, J. C. W.* (Dept. of Chem., The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md.): Direct determination of oxygen in organic compounds by hydrogenation. Ind. engin. Chem.; Analyt. Ed. **9**, 223 (1937). Halbmikro- bis makrochemisch.

Hamill, W. H. (Fordham Univ., New York, N. Y.): Microanalysis for exchangeable hydrogen. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1152 (1937).

Hayman, D. F. und *Adler, S.* (Merck & Co., Inc., Rahway, N. J.): Microanalysis of nitrogen in certain pyrimidines by the *Dumas* method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 197 (1937).

Karrer, P. und *Gugelmann, W.* (Zürich, Chem. Inst. d. Univ.): Physalienon. Helv. Chim. Acta **20**, 405 (1937). Mikropräparatives und Mikrohydrierung.

Kraft, K. (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. Wiss., München): Zur Konstitution der Glaukonsäuren VI. Ann. Chem. **530**, 20 (1937). Eine Mikrohydrierung. Eine Halbmikroozonisierung.

Kuhn, R. und *Grundmann, Chr.* (Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chemie): Synthese von Des-crocetin (Tetrahydroheptaen-(1.3.5.7.9.11.13)-dicarbonsäure-(1,14). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1318 (1937). Zwei halbmikropräparative Angaben.

Ipatieff, V. N. und *Schmerling, L.* (Research Laboratories of the Universal Oil Products Company, Riverside, Ill.): Identification of alkylbenzenes. I. Identification of monoalkylbenzenes by means of the acetamino derivative. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1056 (1937). 1 Mikrokristallbild.

Langlykke, A. F. und *Peterson, W. H.* (Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Determination of acetylmethylcarbinol. Effect on certain analytical procedures. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 163 (1937).

Lindenberg, A. (Straßburg i. E., Instituts de chim. biol. et d'hydrologie): Microdosage du triméthylcarbinol (alcool butylique tertiaire). Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 135 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Lindner, J. und *Wirth, W.* (Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ. Innsbruck): Maßanalytische Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1025 (1937).

Noller, C. R. (Dept. of Chemistry, Stanford Univ., Calif.): Saponins and sapogenins. V. Oxidation products and structure of chlorogenin. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1092 (1937). Halbmikropräparative Angaben.

Olcott, H. S. und *Emerson, O. H.* (Biochem. Labor., State Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa, and the Inst. of Exper. Biol., Univ. of California, Berkeley, Calif.): Antioxidants and the autoxidation of fats. IX. The antioxidant properties of the tocopherols. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1008 (1937). Antioxydantienzusätze in Mikromengen.

Piutti, P. (†) und *Dinelli, D.* (Roma, Istituto Chim. della R. Univ.): La microdeterminazione dello zolfo nelle sostanze organiche. Gazz. chim. Ital. **67**, 133 (1937).

Rochelmeyer, H. (Pharmaz. Inst. d. Johann-Wolfgang-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.): Über Sterinalkaloide. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **275**, 336 (1937). Mikroanalytische Ergebnisse und Mikro-digitoninfällungen.

Ruzicka, L., Goldberg, M. W. und *Boßhard, W.* (Zürich, org.-chem. Labor. der Eidg. T. H.): Sexualhormone XXII. Herstellung von Δ^5-3-epi-Oxy-17-trans-oxy-androsten und 3-epi-Oxy-17-trans-oxy-ätiocholan. Helv. chim. Acta **20**, 541 (1937). Z. T. mikropräparativ.

Schöberl, A. (Chem. Inst., Univ. Würzburg): Über die Reaktionsweise tertiärer Mercaptane und ihrer Disulfide. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1186 (1937). Mikrocolorimetrische Methode und halbmikropräparative Angaben.

Schöberl, A. und *Ludwig, E.* (Chem. Inst. d. Univ. Würzburg): Die Aufspaltung der Disulfidbindung mit Natriumsulfit und Kaliumcyanid und über die colorimetrische Bestimmung von Sulfhydrylverbindungen und Disulfiden. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1422 (1937).

Schöberl, Dr. *A* (mit *Jarczynski*, Dr. *R.*, und *Rambacher, P.*) (Chem. Inst. d. Univ. Würzburg): Über die quantitative Makro- und Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen. Angew. Chem. **50**, 334 (1937).

Schoorl, N. (Utrecht, Pharmac. Lab. der Universiteit): De reactie van *Vlezenbeek* op para-aminophenol-derivaten. Pharmac. Weekbl. **74**, 210 (1937).

Späth, E., Kuffner, F. und *Kesztler, Friederike* (II. Chem. Lab., Univ. Wien): Über die Synthese von 1-Benzyl-tetrahydro-isochinolin-Basen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1017 (1937). Eine mikropräparative Angabe.

Tuzson, P. (Chem. Inst., Univ. Pécs): Vizsgálatok a sterinek köréből. (Untersuchungen auf dem Gebiete der Sterine.) Magyar. Chem. Folyóirat **43**, 47 (1937). Enthält u. a. eine Anwendung der mikrokryoskopischen Methode von *F. Giral* [Anales Soc. espaň. Física Quím. **33**, 438 (1935)] mit etwas größeren Mengen.

Unterzaucher, J. und *Bürger, K.* (Org.-chem. Inst. d. T. H. München): Über die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1392 (1937).

Vestin, R., Schlenk, F. und *Euler, H. v.* (Inst. f. Org.-chem. Forschung d. Univ. Stockholm): Ein Beitrag zur Konstitutionsermittlung der Cozymase; Isolierung des Spaltstückes Adenosin-diphosphorsäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1369 (1937). Enthält Versuche mit Mikromengen.

Vlezenbeek, H. J. (keine Ortsangabe): Een nieuwe reactie op de para-aminophenol-functie en een nieuwe gevoelige reactie op dulcine naast saccharine. Pharmac. Weekbl. **74**, 127 (1937).

Vlezenbeek, H. J. (Steenwijk, Niederlande): Eine neue Reaktion auf die Para-Aminophenolderivate und eine neue empfindliche Reaktion auf das Dulcin neben dem Saccharin. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 265 (1937).

Voß, W. und *Butter, G.* (Org.-chem. Inst. d. Univ. und der T. H., Breslau): Über die Isomerie der Glycyrrhetinsäure. (III. Mitt. über Glycyrrhizin). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1212 (1937). U. a. eine Anwendung des Polarisationsmikroskops und des *Kofler*-Heiztisches.

Whitman, B., Wintersteiner, O. und *Schwenk, E.* (Dept. of Biol. Chem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, and the Research Laboratories, Schering Corp., Bloomfield, New Jersey): β-Estradiol. Journ. biol. Chemistry **118**, 789 (1937). Halbmikro- bis mikropräparativ.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Andrews, J. C. und *Andrews, Kathleen, C.* (Dept. of Physiol. Chem., School of Med. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia): Substances which inhibit color development in the *Sullivan* method for cystine. Journ. biol. Chemistry **118**, 555 (1937).

Badinand, A. (Laboratoire de chimie organique et toxicologie de la Fac. de médecine et de pharmacie, Lyon): Influence de divers métaux à l'état de sels ionisables ou de sels complexes sur l'activation de l'arginase hépatique par la vitamine C. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 284 (1937).

Bamann, E. und *Salzer, W.* (Pharmaz. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ. Tübingen): Über die Mg-Aktivierung bei Phosphatasen. (VII. Abhandlung zur Kenntnis tierischer Phosphatasen.) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1265 (1937). Z. T. mit Mikro- bis Halbmikromengen.

Baroni, E. (I. Chem. Lab. d. Univ. Wien): Die Vitamine in der Augenheilkunde. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 249 (1937). Übersicht.

Baur, E. (Zürich, Physik.-chem. Lab. der Eidg. T. H.): Zur Photooxydation des Carotins. Helv. chim. Acta **20**, 402 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochem.; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Baur, E. und *Fricker, H.* (Zürich, Physik.-chem. Lab. der Eidg. T. H.): Über die photolytische Bildung von Formaldehyd aus Chlorophyll und Eosin. Helv. Chim. Acta **20**, 391 (1937).

Bernheim, F. und *Michel, H. O.* (Depts. of Physiol. and Pharmacol. and Biochemistry, Duke Univ. School of Med., Durham, North Carolina): The formation of methemoglobin by various tissues. Journ. biol. Chemistry **118**, 743 (1937).

Brandt, W. (Chem. Abt. des Physiol. Inst. d. Univ. Breslau): Über den Einfluß von schwerem Wasser auf die Harnstoffspaltung durch Urease. Biochem. Ztschr. **291**, 99 (1937).

Brooks, G. (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Sur la matière minérale phosphorescente des tissus osseux de grenouille. Compt. rend. Acad. Sciences. **204**, 1447 (1937).

Cattaneo, C., Scoz, G. und *Gabrielli, M. C.* (Istituto Carlo Forlanini, Rom): Fosfatasi ed attivazione con sali di Mg. II. Fosfatasi alcalina della placenta. Boll. Soc. Ital. biol. sper. **15**, 37 (1937).

Chambers, R., Kopac, M. J. und *Grand, C. G.* (Dept. of Biol., Washington Square Coll., New York Univ., New York, N. Y.): The living cell. Physical properties and microchemical reactions. Ind. engin. Chem.; Analyt. Ed. **9**, 143 (1937).

Ciocalteu, V. und *Tanasesco, Gh.* (Lab. de chimie biologique de la II^{e} clinique médicale, Bucarest): Technique pour le dosage de l'index-tyrosine des polypeptides sériques. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 295 (1937).

Conway, E. J. und *Cruess-Callaghan, G.* (Univ. College, Dublin, Irland): Magnesium and chloride „permeations" in muscle. Biochemical Journ. **31**, 828 (1937).

Doering, H. (Univ.-Kinderklinik, Freiburg i. B.): Zur Methodik der Mikrojodbestimmung in biologischem Material. Antwort an *H. Löhr* und *H. Wilmanns.* Biochem. Ztschr. **291**, 219 (1937).

Ellis, G. und *Maynard, L. A.* (Lab. of Animal Nutrition, Cornell Univ., Ithaca, N.-Y.): The determination of phospholipids in bovine blood. Journ. biol. Chemistry **118**, 701 (1937).

Eppright, E. S. und *Smith, A. H.* (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ., New Haven, Conn.): Influence of the inorganic salts in the diet on the composition of the ash of certain tissues of the rat. Journ. biol. Chemistry **118**, 679 (1937).

Euler, H. v., Adler, E., Günther, G. und *Vestin, R.* (Biochem. Inst. der Univ. Stockholm): Die Wirkungen von Cozymase, Adenylsäure und Cocarboxylase und ihre Beeinflussung durch Mn$^{\cdot\cdot}$. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 127 (1937).

Euler, H. v., Heiwinkel, H. und *Schlenk, F.* (ebenda): Enzymatische Inaktivierung der Codehydrase II. Ztschr. physiol. Chem. **247**, IV (1937).

Euler, H. v. und *Vestin, R.* (Stockholm, Biochem. Inst. d. Univ.): Enzymatische Synthese von Cocarboxylase aus Vitamin B_1 und Phosphat. Naturwiss. **22**, 416 (1937).

Felix, K., Zorn, K. und *Dirr-Kaltenbach, H.* (Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ. Frankfurt a. M.): Der Abbau des Tyrosins und seiner Verwandten durch Leber- und Nierenbrei. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 141 (1937).

Fontaine, M. und *Busnel, R. G.* (vorgelegt von *P. Portier*): De la localisation et de la nature de la flavine contenue dans la peau de l'anguille. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1591 (1937).

Fontès, G. und *Lindenberg, A.* (Institut d'hydrologie de la Fac. de médecine, Straßburg): Étude du rapport Q_a/Q_e et du coéfficient K de *Nicloux* pour l'acétone chez *Carassius auratus*. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 456 (1937). Tierphysiologische Anwendung der *Niclouxschen* Alkoholmikrobestimmung.

Fürth, O., Prof. Dr. und *Bruno, Thusnelda*, Dr. (mit *Boyer, R.*, Dr., und *Peschek, K.*, Dr.) (Med.-chem. Inst. d. Univ. Wien): Über den chemischen Aufbau der Knorpelsubstanz. Wien. klin. Wchschr. **50**, 713 (1937). U. a. erste Anwendung zweier neuer Mikromethoden auf dieses Gebiet. (Mikroacetyl- und -glukuronsäurebestimmung.)

Goudsmit, J. und *Westenbrink, H. G. K.* (Lab. voor Physiol. Chemie, Univ., Amsterdam): Determination of aneurin (= Vitamin B_1) in urine by the thiochrome method. Nature **139**, 1108 (1937).

Gutman, J. (Sitzber. Biol. Ges. Warschau): Recherches spectrophotométriques sur la marche de l'hémolyse. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 161 (1937).

Haas, E. (Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Zellphysiol., Berlin-Dahlem): Manometrische Mikrotitrationen mit Ferricyanid. Biochem. Ztschr. **291**, 79 (1937).

Havemann, R. und *Wolff, K.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin): Zur Frage der Eiweißnatur des Bienen- und Crotalusgiftes. I. Kataphoresemessung unter dem Mikroskop. Biochem. Ztschr. **290**, 354 (1934).

Heidelberger, M., Ph. D. und *Kabat, E. A.* (Dept. of Med., Coll. of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., and The Presbyterian Hospital, New York): Chemical studies on bacterial agglutination. III. A reaction mechanism and a quantitative theory. Journ. exp. Med. **65**, 885 (1937).

Heim, F. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Marburg): Der Einfluß des Harnstoffes auf die Hydratation von Eiweiß. Biochem. Ztschr. **291**, 88 (1937). Z. T. mit sehr verdünnten Harnstofflösungen.

Kahane, E. (Lab. de Toxicol. de la Fac. de Pharm. de Paris): Sur l'état du chlore dans les substances biologiques. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 720 (1937).

Karrer, W. und *Kubli, U.* (Basel, Wissensch. Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft): Zur Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin). Helv. chim. Acta **20**, 369 (1937).

Keilin, D. und *Hartree, E. F.* (Molteno Inst., Univ., Cambridge, Engl.): Reaction of nitric oxide with haemoglobin and methaemoglobin. Nature **139**, 548 (1937).

Knight, B. C. J. G. (Dept. of Bacterial Chemistry [Medical Research Council], Bland-Sutton Inst. of Pathol., Middlesex Hospital, London W. 1.): The nutrition of *Staphylococcus aureus*: nicotinic acid and vitamin B_1. Biochemical Journ. **31**, 731 (1937). U. a. Anwendung von organischen Tüpfelreaktionen.

Kohman, E. F. und *Sanborn, N. H.* (National Canners Association, Washington, D. C.): Dehydroascorbic acid reductase. Ind. engin. Chem.; Ind. Ed. **29**, 189 (1937).

Kraft-Ström, H., Wülfert, K. und *Sydnes, O.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Oslo): Bleibestimmungen im Gesamtblut. Biochem. Ztschr. **290**, 382 (1937).

Krebs, H. A. und *Johnson, W. A.* (Dept. of Pharmacol., Univ. of Sheffield, Engl.): Acetopyruvic acid (α, γ-diketovaleric acid) as an intermediate metabolite in animal tissues. Biochemical Journ. **31**, 772 (1937).

Kuhn, R., Köhler, F. und *Köhler, Leonore* (Kaiser-Wilhelm-Institut f. Med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chemie): Über die biologische Oxydation hochungesättigter Fettsäuren. Ein neuer Weg zur Darstellung von Polyen-dicarbonsäuren. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 197 (1937). Zwei halbmikropräparative Angaben.

Kuhn, R., Vetter, H. und *Rzeppa, H. W.* (Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chemie): Zur Spezifität des Lactoflavins: Ersatz der Methylgruppen durch den Tetramethylen- und Trimethylen-Ring. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1302 (1937). Enthält Cofermentversuche mit Mikromengen.

Laurie, N. R. (Bonnett Memorial Laboratory, Addenbrooke's Hosp., Cambridge, Engl.): Studies in the metabolism of protozoa. III. Some properties of a proteolytic extract obtained from *Glaucoma piriformis*. Biochemical Journ. **31**, 789 (1937).

Leichter, H., Umbach, G. und *Nord, F. F.* (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin): Kryolyse. Diffusion und Teilchengröße. IV. Mitteilung: Untersuchungen am Casein. Biochem. Ztschr. **291**, 191 (1937). Z. T. in sehr verdünnten Lösungen.

Lemberg, R., Cortis-Jones, B. und *Norrie, M.* (Inst. of Med. Research, Royal North Shore Hospital, Sydney): Coupled oxidation of ascorbic acid and haemochromogens. Nature **139**, 1016 (1937).

Lowater, Frances und *Murray, Margaret Mary* (Dept. of Astrophysics, Imp. Coll. of Science a. Technol., South Kensington, London: Dept. of Physiol., Bedford Coll., Univ. of London): Chemical composition of teeth. V. Spectrographic analysis. Biochemical Journ. **31**, 837 (1937).

Lvoff, A. und *Lvoff, Marguerite* (Molteno Inst., Univ. of Cambridge, Engl.): Studies on codehydrogenases. I. Nature of growth factor „V". Proceed. Roy. Soc., London, Serie B. **122**, 352 (1937).

Lyman, C. M., Schultze, M. O. und *King, C. G.* (Dept. of Chem., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, O.): The effect of metaphosphoric acid and some other inorganic acids on the catalytic oxidation of ascorbic acid. Journ. biol. Chemistry **118**, 757 (1937).

Mack, G. L. und *Tressler, D. K.* (Div. of Chemistry, New York State Agric. Experiment Station, Geneva, New York): Vitamin C in vegetables. VI. A critical investigation of the *Tillmans* method for the determination of ascorbic acid. Journ. biol. Chemistry. **118**, 735 (1937).

Mentzer, C. (vorgelegt von *R. Fabre*: Fac. de pharmacie, Paris): Dosage de l'acide ascorbique total par la méthode au bleu de méthylène. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 330 (1937).

Mentzer, C. und *Vialard-Goudou, A.* (Lab. de Toxicol. de la Fac. de Pharmac. de Paris): Contribution à l'étude de l'acide ascorbique réduit. Remarques sur le dosage par la méthode au bleu de méthylène. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 707 (1937).

Meyerhof, O. und *Ohlmeyer, P.* (Inst. f. Physiol. am Kaiser-Wilhelm-Inst. f. med. Forschung. Heidelberg): Über die Rolle der Co-Zymase bei der Milchsäurebildung im Muskelextrakt. Biochem. Ztschr. **290**, 334 (1937).

Mihaëloff, S. (keine Ortsangabe): Un rapide procédé de détermination des intoxications aiguës par le mercure, l'arsenic et le plomb. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 757 (1937). Nur bei Hg und As handelt es sich im äußersten Fall um Mikromengen (*Reinsch*-Probe).

Nicloux, M. (Inst. de chim. biol. de la Fac. de médecine de Strasbourg): Perméabilité totale envers l'alcool de tous les tissus, peau comprise, chez la grenouille intacte. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 453 (1937). Tierphysiologische Anwendung der *Nicloux*schen Alkoholmikrobestimmung.

Nijveld, W. J. (Amsterdam, Physiol.-chem. Inst.): Over de bepalingswijzen van vitamine A. Chem. Weekbl. **34**, 379 (1937). Übersicht.

Olszycka, R., Mlle. (Inst. de Biol. Clinique, Hôpital Cochin, Paris): Dosage de petites quantités de chloral dans les substances biologiques. Bull. Soc. chim. biol. **19**, 731 (1937).

Örström, Å. (Stockholm, Abt. f. exp. Zool. d. Univ.): Über den Ammoniakstoffwechsel im Seeigelei. Naturwiss. **25**, 300 (1937).

Paulais, R. (vorgelegt von *G. Bertrand*): Le cuivre, le zinc et le cobalt dans les organes des mollusques lamellibranches. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1508 (1937).

Pedro da Cunha, D. (Instituto Rocha Cabral, Lissabon): Sur les enzymes placentaires: Succinodéhydrase et glycérophosphato-déhydrase. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 549 (1937).

Reindel, W. und *Schuler, W.* (Chem. Lab. der Med. Klinik Erlangen und II. Med. Klinik, München): Die Hydrierung von Harnsäure zu Xanthin mit überlebenden Gewebsschnitten. (Beitrag zur Kenntnis der Xanthindehydrase.) Ztschr. physiol. Chem. **247**, 172 (1937).

Schultz, A., Atkin, L. und *Frey, Ch. N.* (Fleischmann Laboratories, 810 Grand Concourse, New York, N. Y.): A fermentation test for vitamin B_1. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 948 (1937).

Stedman, E. und *Stedman, Ellen* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Edinburgh): The mechanism of the biological synthesis of acetylcholine.

I. The isolation of acetylcholine produced by brain tissue in vitro. Biochemical Journ. **31**, 817 (1937). Z. T. halbmikropräparativ.

Theorell, H. (Biochem. Abt. des Med. Nobelinst., Karolin. Inst., Stockholm): Die freie Eiweißkomponente des gelben Ferments und ihre Kupplung mit Lactoflavinphosphorsäure. Biochem. Ztschr. **290**, 293 (1937).

Thomas, J. (Lab. de biochimie de E.-J. Bigwood, Inst. Solvay, Univ. de Bruxelles): Séparation de la porphyrine de ses combinaisons par photolyse. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 386 (1937).

Thomson, K. B. und *Lee, W. C.* (Dept. of Physics, Univ. of Michigan, Ann. Arbor, Mich.): The application of spectrographic analysis to the quantitative determination of sodium, potassium, calcium, and magnesium in biological fluids. Journ. biol. Chemistry **118**, 711 (1937).

Vestin, R., Schlenk, F. und *Euler, H. v.* (Inst. f. Org.-chem. Forschung d. Univ. Stockholm): Ein Beitrag zur Konstitutionsermittlung der Cozymase; Isolierung des Spaltstückes Adenosin-diphosphorsäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1369 (1937). Enthält Versuche mit Mikromengen.

Widenbauer, F. und *Koschareck, K.* (Kinderklinik d. Staatl. Akad. f. prakt. Med., Danzig): Über die Bildung von Vitamin C mit überlebenden Gewebsschnitten im Reagensglas. Biochem. Ztschr. **291**, 209 (1937).

Williams, H. H., Erickson, Betty N., Bernstein, S., Hummel, Frances C. und *Macy, Icie G.* (Research Lab. of the Children's Fund of Michigan, Detroit): The lipid and mineral distribution of the serum and erythrocytes in pernicious anemia. Journ. biol. Chemistry **118**, 599 (1937).

Williamson, K. B. und *Mahomed Zain* (Govt. Antimalarial Lab., Penang, Straits Settlements): Dilatometric ultra-micro-estimation of peptidase activity. Nature **139**, 713 (1937).

Willstätter, R. und *Rohdewald, M.* (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. Wiss., München): Über Aufbau und Abbau des Glykogens durch Leukocyten. (Zehnte Abhandlung über Enzyme und Leukocyten.) Ztschr. physiol. Chem. **247**, 115 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Beck, M. (Med. Poliklinik d. Univ. München): Eine brauchbare titrimetrische Zuckerbestimmung in Blut und Harn. Münch. med. Wchschr. **84**, 971 (1937). Halbmikro-Schnellmethode.

Brdička, R. (Physico-chemical Inst., Charles Univ., Prag): Polarographic investigations in serological cancer diagnosis. Nature **139**, 1020 (1937).

Christiansen, Hj., Dr. (Depts. of Neurology and Neurosurgery; Dept. of Psychiatry, Rigshospitalet, Kopenhagen): Chlorine ion determina-

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

tions on ventricular fluids, supplemented with a few cisternal and spinal fluids in comparison with the corresponding blood serum. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 803 (1937).

Daïnow, I. und *Jancu, L.* (Clinique dermatologique universitaire, Genève): Erreurs de dosage de la vitamine C dans l'urine des malades traités par les arsénobenzènes. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 244 (1937).

Devjatnin, V. A. und *Iosikova, V. M.* (Vitamin Lab., Centr. Inst. of Blood Transfusion, Moscow): The determination of ascorbic acid (vitamin C) in blood and urine. Compt. rend. Acad. Sciences URSS. (Doklady) **15**, 85 (1937).

Doering, H. (Univ.-Kinderklinik, Freiburg i. Br.): Die Bromwerte des Blutes. Biochem. Ztschr. **291**, 81 (1937).

Elmby, A. und *With, T. K.* (Hyg. Inst. d. Univ. Kopenhagen und 6. Abt. „Filial Balders Hospital" des Kommunehospitals, Kopenhagen): Methode zur Bestimmung der Serum-Ascorbinsäure mit Capillarblut. Die Methylenblaumethode (*Lund* und *Lieck*) als „Mikromethode". Klin. Wchschr. **16**, 746 (1937).

Gaehtgens, G. (Univ.-Frauenklinik, Freiburg i. Br.): Bestimmungen von Carotin und Vitamin A im Schwangerenblut. Klin. Wchschr. **16**, 893 (1937).

Gaehtgens, G. (ebenda): Bestimmungen von Carotin und Vitamin A im Nabelschnurblut. Klin. Wchschr. **16**, 894 (1937).

Kern, A. und *Stransky, E.* (Biolog. Abt. des a. ö. Krankenhauses Karlsbad, ČSR.): Beitrag zur colorimetrischen Bestimmung der Harnsäure. Biochem. Ztschr. **290**, 419 (1937).

Komm, E. und *Kiermeier, F.* (Dresden): Über neue klinische Untersuchungsmethoden. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 113 (1937). Übersicht.

Komm, E. und *Kiermeier, F.* (ebenda): Dasselbe. V. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 141 (1937).

Latsch, F. (I. Med. Univ.-Klinik, Wien): Über eine biochemische Methode zur quantitativen Bestimmung des „intrinsic factor" nach *Castle* im Magensaft. Klin. Wchschr. **16**, 810 (1937).

Rose, H. J. und *Riegel, Cecilia* (Harrison Dept. of Surgical Research, Schools of Medicine, Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.): The extraction of cholesterol from blood. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 867 (1937).

Tropp, C., Seuberling, O., und *Eckardt, B.* (Med. u. Nervenklinik, Würzburg): Mikrophosphorbestimmung im Liquor. Biochem. Ztschr. **290**, 293 (1937).

Van Bergen, Th. M., M. S., und *Hill, R. M.*, Ph. D. (Dept. of Biochemistry, Univ. of Colorado School of Med., Denver, Colo.): The determination of calcium in capillary blood. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 857 (1937).

Van Bergen, Th. M., M. S., und *Hill, R. M.*, Ph. D. (ebenda): The effect of added heparin on calcium determinations in blood plasma. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 862 (1937).

Vincke, E. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Hamburg): Untersuchungen über eine neue Mikromethode zur Bestimmung des Blutzuckers. Klin. Wchschr. **16**, 882 (1937).

Wrede, K. und *Scriba, H.* (Chem. Unters. Amt f. d. Provinz Oberhessen, Gießen): Zur Bestimmung der Alkoholkonzentration im Blut nach *Heiduschka* und *Steulmann* (abgeänderte *Liebesny*sche Arbeitsweise). Pharmaz. Zentralhalle **78**, 267 (1937).

Yoshino, K. (Pediatr. Dept., Fac. of Med., Tôhoku Imp. Univ., Sendai): A new micro-method for the determination of inorganic sulphate in human milk. Tôhoku Journ. Exp. Med. **30**, 501 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Bauer, K. H. und *Hildebrandt, H.* (Leipzig): Halbmikromethode zur Morphinbestimmung im Opium nach der Methode des D. A. B. 6. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 341 (1937).

Concepten van onderzoeksvorschriften voor nieuwere geneesmiddelen. Samengesteld door de *Groep van Ziekenhuis en gemeente-apothekers.* V. Pharmac. Weekbl. **74**, 571 (1937). Z. T. Mikroprobierglasreaktionen.

Dijkstra, D. W. (Vortrag. Rotterdam): Aantoonen van oorlogsgassen. Chem. Weekbl. **34**, 351 (1937). Z. T. mikrochemisch.

Goudswaard, A. und *Timmers, J. Ch.* (Scheikundig Laborat., Bandoeng, Java): Colorimetrische waardebepaling van derriswortel. Pharmac. Weekbl. **74**, 630 (1937).

Hommes, K. J. (Leiden): De invloed van licht op de ontleding en de opsporing van bloed in verband met gerechtelijk onderzoek. Pharmac. Weekbl. **74**, 396 (1937). Ausführliches Autoreferat einer Dissertation.

Ligtenberg, H. L. (den Haag, Scheikundig Labor. der Hoogere Krijgsschool): Het antoonen van strijdgassen met verkleurende poeders. Chem. Weekbl. **34**, 321 (1937).

Ligtenberg, H. L., Ir. (den Haag): Mededeeling uit het scheikundig laboratorium der hoogere krijgsschool. Vergelijkend onderzoek van eenige reacties op mosterdgas. Pharmac. Weekbl. **74**, 185 (1937).

Neugebauer, H. und *Brunner, K.* (Wissensch. Labor. der Fa. Dr. Willmar Schwabe, Leipzig): Zur Wertbestimmung von Chelidonium 0. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 17 (1937). Enthält Capillar- und Luminiscenzanalysen.

Ofiçjalski, P. (Inst. f. Pharmakognosie und Heilpflanzenkultur der Univ. Stefan Batory in Wilna): *Spongia fluviatilis* (Badiaga). Chemisch-pharmakognostische Forschungen. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 173 (1937). Enthält eine Mikrojodbestimmung.

Papavassiliou, Mme *M. J.*, Dr., und *Libérato, S. N.*, Dr. (Inst. de médecine légale de l'Univ. d'Athènes): Sur une méthode pratique d'identification de quelques hypnotiques dans les viscères. Journ. Pharmac. Chim. (8) **25**, 586 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Peyer, W. (Breslau): Vorschläge für ein amtliches homöopathisches Arzneibuch. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 191 (1937). Enthält eine Mikroausführung der *Storch-Morawski*schen Reaktion.

Peyer, W. (ebenda): Dasselbe. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 207 (1937). Enthält Capillar- und Luminiscenznachweise.

Rojahn, C. A. und Mitarbeiter (Inst. f. Pharmaz. u. Nahrungsmittelchemie, Univ. Halle): Über die Tropfenkapillaranalyse, eine neue Methodik zur Identifizierung von pharmazeutischen Drogen. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 127 (1937).

Rojahn, C. A. und Mitarbeiter (ebenda): Dasselbe. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 146 (1937).

Schürhoff, P. N. und *Plettner, G.* (keine Ortsangabe): Über das Vorkommen von Rhapontizin in Rheumarten und seinen Nachweis bei Verfälschungen des Rhabarberrhizoms. Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **275**, 281 (1937).

Snyder, R. K. und *Gathercoal, E. N.* (Scientific Section, Am. Pharm. Ass., Dallas meeting, 1936): Methods used in the determination of the alkalinity imparted to water by ampul glass. Journ. Amer. pharmac. Assoc. **26**, 321 (1937).

Tetsch, Chr. und *Wolff, K.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin): Über das Skorpiongift. Biochem. Ztschr. **290**, 394 (1937). Z. T. mikropräparativ.

van Arkel, C. G. (Laboratorium voor Artsenijbereidkunde der Universiteit, Amsterdam): Over een nieuwe colorimetrische bepaling van kleine hoeveelheiden morphine. Pharmac. Weekbl. **74**, 134 (1937).

van As, J. (keine Ortsangabe): Enkele colorimetrische bepalingen met behulp van den *Lovibond*-tintometer. Pharmac. Weekbl. **74**, 695 (1937).

van Itallie, L. (Leiden): Bepaling van het tijdstip, waarop, bij chronische arseen-vergiftiging, het vergift is toegediend. Pharmac. Weekbl. **74**, 206 (1937).

van Itallie, L. und *Steenhauer, A. J.* (Leiden): Een sub-acute arsenicumvergiftiging. Pharmac. Weekbl. **74**, 231 (1937).

Weber, H. H. (Abt. Arbeitshygiene des Reichsgesundheitsamtes, Berlin): Einfache Nachweise und Bestimmungsverfahren giftiger Gase, Dämpfe, Rauche und Staube in der Fabrikluft. Auszug (erweitert und ergänzt) aus einem im Reichsgesundheitsamt vor Gewerbeaufsichtsbeamten gehaltenen Vortrage. Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte **70**, 379 (1936). (Sonderabdruck aus Zentralblatt Gewerbehygiene Unfallverhüt. N. F. **13**, H. 8 (1936). Übersicht.

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Babers, F. H. und *Woke, P. A.* (Div. of Control Investigations, Bureau of Entomol. and Plant Quarantine, U. S. Dept. of Agric., Washington,

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg. Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

D. C.): Digestive enzymes in the southern army worm. Journ. agricult. Res. **54**, 547 (1937).

Beck, W. A. (Institutum Divi Thomae, Cincinnati, Ohio): A practical device for the rapid quantitative determination of plant pigments. Science, n. Ser. **85**, 368 (1937).

Bertrand, G. und *Silberstein, L.* (keine Ortsangabe): Nouvelles déterminations de la teneur en bore de plantes cultivées sur le même sol. Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1147 (1937).

Bhola Nath Singh und *Prem Bihari Mathur* (Laboratories for Plant Physiol., Inst. of Agric. Research, Benares Hindu Univ.): Apparatus for the measurement of respiratory quotient in plants. Proceed. National Acad. Sciences, India **6**, 314 (1936).

Bodnár, J. und *Nagy, L. v.* (Med.-chem. Inst. d. Univ. Debrecen): Über die mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins in Tabaken von verschiedenem Nicotingehalt. Ztschr. Unters. Lebensmittel **73**, 191, (1937).

Bredemann, Prof. Dr. *G.* und *Radeloff*, Dr. *H.* (Inst. f. angew. Botanik, Hamburg): Gang und Methoden der Rauchschadenerhebungen. Angew. Chem. **50**, 331 (1937). Übersicht. Z. T. mikrochemische Angaben.

Chaze, J. (vorgelegt von *A. Guillermond*): Sur la production de choline dans les caryopses et les plantules de l'Ivraie enivrante, en rapport avec le parasitisme. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1443 (1937).

Churchill, H. V., Bridges, R. W. und *Rowley, R. J.* (Aluminium Research Laboratories, New Kensington, Pa.): Interference of phosphorus in the determination of fluorine. Ind. engin. Chem.; Analyt. Ed. **9**, 222 (1937).

Deleano, N. T. und *Dick, J.* (Lab. f. analyt. Chem. d. Univ. Bukarest): Beiträge zur Kenntnis des quantitativen Carotinwechsels der Laubblätter während der Gesamtvegetation. Biochem. Ztschr. **290**, 360 (1937).

Evenson, O. L., Kime, J. A. und *Forrest, S. S.* (Food and Drugs Administration, U. S. Dept. of Agriculture, Washington, D. C.): Determination of small quantities of 2-naphthylamine, aniline, and o-toluidine in certain food dyes. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 74 (1937).

Hassid, W. D. (Div. of Plant Nutrition, Univ. of California, Berkeley, Calif.): Determination of sugars in plants by oxidation with ferricyanide and ceric sulfate titration. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 228 (1937).

Hevesy, G., Linderstrøm-Lang, K. und *Olsen, C.* (Inst. of Theoretical Physics and Carlsberg Laboratory, Copenhagen): Exchange of phosphorus atoms in plants and seeds. Nature **139**, 149 (1937).

Hibbard, P. L. (Univ. of California, Div. of Plant Nutrition, Berkeley, Calif.): A dithizone method for measurement of small amounts of zinc. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 127 (1937).

Jeanprêtre, J. (Chimiste cantonal, Neuchâtel): Essais de dosage de la sorbite. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 87 (1937). Halbmikromethode.

Joyet-Lavergne, Ph. (vorgelegt von *A. d'Arsonval*): Sur la mise en évidence des zones d'oxydation dans la cellule vivante par la méthode des sels de cobalt. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1588 (1937).

Lemoigne, M., Monguillon, P. und *Desveaux, R.* (vorgelegt von *G. Bertrand*): Réduction de l'acide nitreux en hydroxylamine par les végétaux supérieurs. Rôle de l'acide ascorbique. Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1841 (1937). Z. T. in großen Verdünnungen.

Okunuki, K. (Tokugawa-Inst. f. Biologie): Über den Gaswechsel der Pollen. I. Acta phytochim. Jap. **9**, 267 (1937).

Penniman, W. B. D., Smith, D. C. und *Lawshe, E. I.* (341 St. Paul Place, Baltimore, Md.): Determination of higher alcohols in distilled liquors. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 91 (1937).

Peterson, W. J., Hughes, J. S. und *Freeman, H. F.* (Kansas Agricultural Experiment Station, Manhattan, Kan.): Determination of carotene in forage. A modification of the *Guilbert* method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 71 (1937).

Saywell, L. G. und *Cunningham, B. B.* (College of Agriculture, Univ. of California, Berkeley, Calif.): Determination of iron. Colorimetric o-phenanthroline method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 67 (1937).

Schicktanz, S. T. und *Etienne, A. D.* (U. S. Treasury Dept. Lab., Washington, D. C.): Acid content of whisky. Variation with age and dilution. Ind. engin. Chem., Ind. Ed. **29**, 157 (1937).

Schreiber, W. (Chem. Abt. des Reichsgesundheitsamtes, Berlin): Über den Jodgehalt deutscher Kalidüngesalze. Arbeiten a. d. Reichsgesundheitsamte **70**, 349 (1936). (Sonderabdruck aus Landwirtschl. Vers.-Stat. **127**, 57.) Ausgeführt nach *v. Fellenberg*. Wegen der genauen Beschreibung hier aufgenommen.

Schwarz, G. und *Fischer, O.* (Chem. Inst. der Preuß. Versuchs- und Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft, Kiel): Die Bestimmung von Metallen in Milch und Milcherzeugnissen. II. Mitt. Die Bestimmung von Kupfer in Milch, Kondensmilch, Milchpulver, Rahm, Butter und Milchzucker. Milchwirtsch. Forschungen **18**, 196 (1936).

Schwarz, G. und *Fischer, O.* (ebenda): Dasselbe. III. Mitt. Beiträge zur Kenntnis der Verfärbungen von Harzerkäse. Milchwirtsch. Forschungen **18**, 205 (1937).

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR.): Die Differenzierung des Kohlenhydratkomplexes bei der Mikroanalyse der Pflanzenstoffe. Biochem. Ztschr. **290**, 378 (1937).

Szilvinyi, A. v. (Inst. f. biochem. Technologie, Sektion Mikrobiologie, der T. H. Wien): Zur Kenntnis der Vermehrungsvorgänge bei Sproßpilzen. Biochem. Ztschr. **291**, 7 (1937). Enthält u. a. die Angabe eines hämatokritartigen Mikrozentrifugenröhrchens.

Tamiya, H. und *Ogura, Y.* (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tôkyo, Tokugawa-Inst. f. Biol.): Über den Wirkungsmechanismus der einzelnen Cytochromkomponenten in der Zellatmung. Acta phytochim. Jap. **9**, 123 (1937).

Torricelli, Dr. *A.* (Labor. du Service fédéral de l'Hygiène publique; keine Ortsangabe): Contribution aux méthodes d'identification et de dosage des traces de nickel dans les graisses durcies par hydrogénation. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 36 (1937).

Usami, *Sh.* (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tôkyo): Über die Atmung und die Assimilation bei einigen Wassermoosen. Acta phytochim. Jap. **9**, 287 (1937).

Watanabe, *A.* (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tôkyo): Untersuchungen über die Substrate für Sauerstoffatmung von Süßwasser- und Meeresalgen. Beiträge zur Stoffwechselphysiologie der Algen II. Acta phytochim. Jap. **9**, 235 (1937).

Watanabe, *A.* (ebenda): Über die Verbreitung des Flavins in Meeresalgen. Beiträge zur Stoffwechselphysiologie der Algen III. Acta phytochim. Jap. **9**, 255 (1937).

Waugh, *J. G.* (New York State Coll. of Agric., Cornell Univ., Ithaca, N. Y.): Precise determination of carbon dioxide in air. Hand operated apparatus. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 96 (1937). Für Photosyntheseversuche.

Whitnah, *C. H.*, *Kunerth*, *Bernice*, *L.* und *Kramer*, *M. M.* (Kansas Agric. Experiment Stat., Manhattan, Kan.): A rapid method for the determination of lactoflavin in milk. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1153 (1937).

Wilcox, *L. V.* (U. S. Dept. of Agric., Bureau of Plant Industry, Rubidoux Lab., Riverside, Calif.): Determination of potassium, by means of trisodium cobaltinitrite in the presence of nitric acid. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 136 (1937).

Zimmermann, *W.* und *Malsch*, *L.* (Landesanstalt f. landw. Gewerbe, Hohenheim): Der Methylalkoholgehalt von Obstbranntweinen. Ztschr. Unters. Lebensmittel **73**, 165 (1937).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Beamish, *F. E.*, *Russell*, *J. J.* und *Seath*, *J.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): The determination of gold. Ind. engin. Chem.; Analyt. Ed. **9**, 174 (1937).

Benedetti-Pichler, *A. A.* (Chem. Laboratories of Washington Square Coll., New York Univ., New York, N. Y.): Microchemical analysis of pigments used in the fossae of the incisions of Chinese oracle bones. Ind. engin. Chem.; Analyt. Ed. **9**, 149 (1937).

Brambel, *Ch. E.* und *Cowles*, *R. P.* (Johns Hopkins Univ. und Chesapeake Biolog. Lab.): The photoelectric determination of phosphorus in estuarine waters. Science, n. Ser. **85**, 340 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. Chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Briner, E. und *Perrottet, E.* (Lab. de Chim. Technique, théorique et d'Electrochimie de l'Univ. de Genève): Méthode d'analyse de l'ozone très dilué. II. Détermination de la concentration de l'ozone dans l'air à Genève. Helv. chim. Acta **20**, 458 (1937).

Buruiană, Dr. *L.* (keine Ortsangabe): Eine Methode zur Bestimmung von β-β'-Dichlordiäthylsulfid. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 107 (1937).

Kein Verfasser ( ): Bestimmung von Kupfer und Mangan in Geweben. Chem.-Ztg. **61**, 389 (1937).

Krekeler, Dr. *H.* (I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Oppau): Über die quantitative Bestimmung von Schwefel und Chlor in verbrennlichen Stoffen. Angew. Chem. **50**, 337 (1937).

Levin, H. (The Texas Company, Beacon, N. Y.): Micromethod for determining viscosity of lubricating oils. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 147 (1937).

Massen, Dr. *G.* (Kaiser-Wilhelm-Inst. für Eisenforschung, Düsseldorf): Die Anwendung des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium zur quantitativen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen. Angew. Chem. **50**, 375 (1937).

Stoll, K. (Biol. Forschungsanstalt Hiddensee): Beitrag zur Analyse der Stickstoffverbindungen im Meerwasser. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 5 (1937).

Van Liempt, J. A. M. und *van Uden, J. H. M.* (Eindhoven, Holland, Phys. chem. Lab. der N. V. Phillips' Gloeilampenfabrieken): Der photographische Nachweis von Thoriumoxyd in Glühdrähten. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 607 (1937).

Wagner, Prof. Dr.-Ing. *H.* (Leiter des Forschungsinst. f. Farbentechnik an der staatl. Kunstgewerbeschule, Stuttgart): Die chemische Untersuchung von Anstrichstoffen. Chem.-Ztg. **61**, 485 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[2]

Arnoux, M. (Lab. de chimie analytique et d'hydrologie de la Fac. de Méd. et de Pharm. de Marseille): Dispositif pratique de filtration sous pression réduite à l'échelle microanalytique et semimicroanalytique. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 760 (1937).

Dadieu, Prof. Dr. *A.* und *Kopper*, Dr.-Ing. *H.* (Inst. f. anorg. u. physik. Chem., T. H. Graz): Mikropräparative Methoden in der organischen Chemie. Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

Dallemagne, M. J. (Lab. f. chirurg. Pathol. u. exp. Chir. d. Univ. Lüttich, Belgien): Betrachtungen über die p_H-Bestimmung mittels der Glaselektrode. Biochem. Ztschr. **291**, 159 (1937).

Hámos, L. v. (Riksmuseum, Stockholm): The X-Ray microscope. Nature **140**, 30 (1937).

---

[2] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Hecht, F. (Analyt. Laboratorium der Univ. Wien): Anwendungen und Behelfe der quantitativen Mineralanalyse. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 243 (1937).

Schoßberger, F. und *Schwarz, K.* (Wien, I. chem. Lab. der Univ.): Eine Elektronenbeugungskamera mit im Vakuum verschiebbarem Beobachtungsmikroskop. Ztschr. Elektrochem. **43**, 324 (1937).

Wilhelm, H. A. (Iowa State Coll., Ames, Iowa): Quantitative spectrographic analysis. Increased accuracy in the logarithmic sector method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 170 (1937).

Yagoda, H. (Fordham Univ., New York, N. Y.): Applications of confined spot tests in analytical chemistry. Preliminary paper. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 79 (1937).

Berichtigung.

In dem Beitrag von *F. v. Viditz*: „Über eine neue Mikroacetylbestimmung" in Band **1**, ist auf Seite 330, 1. und 3. Zeile von unten und Seite **331**, 2. Zeile von oben $s\,p\,[H\cdot]$ zu setzen anstatt $s\,[H\cdot]$.

Buchbesprechungen.[1]

Einführung in die chemische Physiologie. Von Dr. *E. Lehnartz*, a. o. Prof. an der Universität Göttingen. 420 S. mit 66 Abb. 17 × 25 cm. Berlin: Julius Springer, 1937. RM 18,—, geb. RM 19,60.

Das große gemeinsame Gebiet, das von der Chemie und den biologischen Wissenschaften in wechselseitiger Befruchtung gerade in den letzten Jahren mit großen Erfolgen durchforscht wird, bringt es mit sich, daß sich der Chemiker heute intensiver mit biologischen Fragestellungen beschäftigen muß. Das Erscheinen des Buches von *Lehnartz*, das eine zweifellos bestehende Lücke in der Ausbildung des Chemikers ausfüllt, ist deshalb wärmstens zu begrüßen.

In seinem Werke legt *Lehnartz* das Schwergewicht auf die Beschreibung der chemischen Vorgänge im Körper und diesem Plan entsprechend ist die Disposition des Stoffes durchgeführt.

Die Kapitel des ersten Hauptteiles befassen sich mit der Chemie der Bausteine des Körpers mit Ausnahme der Wirkstoffe. Es werden besprochen: die Kohlenhydrate, Fette, Wachse, Phosphatide, Cerebroside, Sterine, Gallensäuren, Carotinoide, Eiweißkörper, Nucleinstoffe, Pyrrolfarbstoffe und die anorganischen Körperbausteine. Dem Charakter des Buches entsprechend wird natürlich auf die Ableitung der Formeln nicht näher eingegangen. Für den Chemiker wichtig ist die Tatsache, daß er in diesen Kapiteln manches finden wird, was in rein chemischen Lehrbüchern nicht enthalten oder nur kurz gestreift ist. Dem neuesten Stand der Forschung entsprechend geschrieben, wurde besonderer Wert auf unsere Kenntnisse über die Zusammenhänge der verschiedenen Stoffklassen, auf deren biologische Synthese und ihre physiologische Aufgabe gelegt.

42 Seiten sind kurzen Erörterungen über die physikochemischen Grundlagen der Organtätigkeit gewidmet. Es wird das für den Gegenstand Wesentlichste über Diffusion, Osmose, elektrolytische Dissoziation, Wasserstoffionenkonzentration, Pufferung, Ampholyte, Grenzflächenerscheinungen, Kolloide und die biologische Permeabilität mitgeteilt.

Im dritten Hauptteil werden die Wirkstoffe des Körpers, die Vitamine, Hormone und Enzyme, entsprechend ihrer Wichtigkeit ausführlich besprochen.

Der vierte Hauptteil beschäftigt sich mit dem Stoffwechsel der wichtigsten Körperbausteine, der Kohlenhydrate, Fette, Eiweißkörper, Nucleinstoffe. Ferner mit dem Stoffwechsel einiger Organe (Leber, Muskulatur), dem

[1] Da die „Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt sind und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

Blut, der Lymphe, dem Harn, der Milch und mit der Ausscheidungsfunktion der Haut.

Ein ausführliches Sachverzeichnis schließt den Band ab.

Die Darstellung des Stoffes ist ausgezeichnet. Sie berücksichtigt die neuesten Ergebnisse, ist auch bei Erörterung schwieriger Probleme klar und wirkt immer, besonders durch das Aufzeigen der bestehenden Zusammenhänge, äußerst anregend. Sehr wertvoll ist auch das Bestreben des Verfassers, den Leser auf noch nicht gelöste Fragen hinzuweisen. In den Text des den Traditionen des Verlages entsprechend auch äußerlich ausgezeichnet ausgestatteten Buches sind sinnvoll Tabellen, Kurven und Abbildungen eingefügt, die jenen auf das beste unterstützen, ergänzen und das Verständnis erleichtern.

Aus Gründen der Platzersparnis mußte von der Anführung der Originalliteratur Abstand genommen werden. Dies kann dem Charakter des Buches als „Einführung" entsprechend nicht als Mangel empfunden werden, umso weniger, als immer am Ende der einzelnen Kapitel bestimmte Hinweise auf spezielle Lehrbücher, Handbuchartikel, Monographien und zusammenfassende Darstellungen enthalten sind, die eine ausführlichere Beschäftigung mit speziellen Fragen erleichtern helfen.

Das ausgezeichnete Buch kann jedem Chemiker, besonders aber dem biologisch Interessierten bestens empfohlen werden. Er wird aus ihm viel Wissen und Anregung schöpfen und die Wichtigkeit, die seiner Wissenschaft für Fragen der Physiologie zukommt, klar erkennen lernen.

F. Wessely-Wien

Ludwig Pincusson: **Mikromethodik.** Quantitative Bestimmung der Harn-, Blut- und Organbestandteile in kleinen Mengen für klinische und experimentelle Zwecke. 6., vermehrte und verbesserte Aufl. Leipzig und Wien: F. Deuticke. 1937. S 7,88.

Die altbewährte „Mikromethodik" von *Pincusson* ist nunmehr in 6. Auflage in neuem Verlag erschienen. Gegenüber früheren Auflagen wurde einiges — speziell der *Bang*schen Methoden — gestrichen. Von neuen Methoden wurde u. a. eine titrimetrische Milchsäurebestimmung (nach *Wendel*), eine Sulfat- und Ammoniakbestimmung für Blut u. a. mehr aufgenommen. Die Beschreibung der Methoden ist klar und verständlich, die durchwegs neuen Abbildungen lassen auch relativ komplizierte Apparaturen einwandfrei erkennen. Wenn Referent einige Wünsche äußern darf: Die Harnsäurebestimmung im Blut — es sind die alte *Folin-Wu*sche und die verbesserte *Benedict*sche Methode wiedergegeben — könnte durch eines der neuen Verfahren ersetzt werden. Es sei hier an die letzten Arbeiten *Folins* erinnert. Eine Aufnahme der in den letzten Jahren ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung von Jod und Brom (z. B. der *Leipert*schen) wäre gleichfalls am Platze. Wenn es sich auch um Methoden handelt, die ohne weiteres nicht von einer ungeübten Laboratoriumskraft ausgeführt werden können, die vielmehr Einarbeitung und exaktes Arbeiten verlangen, so kommt ihnen andererseits doch eine große Bedeutung für klinische und experimentelle Fragestellung zu. Ausstattung und Druck des Buches sind einwandfrei.

H. K. Barrenscheen-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRØM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MIKROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND II, DRITTES HEFT

MIT 6 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 22. NOVEMBER 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN

Mikrochim.
Acta

Es war nun von Interesse festzustellen, in welcher Weise die mikroanalytisch verwertbare Salzbildung des Diphenylcarbazids bzw. -carbazons durch Einführung von Substituenten in die Phenylgruppe beeinflußt werden kann. *F. Feigl*[1] hat ja in zahlreichen Untersuchungen gezeigt, daß dadurch oft analytisch erwünschte Veränderungen im Sinne einer Erhöhung der Empfindlichkeit und Spezifität erzielt werden können.

Es wurde daher eine Reihe von symmetrischen Diarylcarbaziden und zwar außer dem bekannten Diphenyl- und β-Dinaphthylcarbazid das α-Dinaphthylcarbazid sowie die drei isomeren Di-(nitrophenyl)-carbazide[2] und aus den Carbaziden durch Oxydation die zugehörigen Carbazone hergestellt.

Die Darstellung der Carbazide erfolgte durch Einwirkung von Phosgen auf die entsprechenden Arylhydrazine in ätherischer Lösung. Diese Methode nützt wohl nur die Hälfte des Hydrazins aus (die andere wird in das Chlorhydrat umgewandelt), ist aber sehr einfach und führt sofort zu reinen Produkten.

Es wurden 0,04 Mol des Hydrazins in zirka 50 ccm trockenem Äther gelöst bzw. suspendiert und unter Schütteln langsam eine Lösung von 0,01 Mol Phosgen in Toluol zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde einige Stunden stehen gelassen, abgesaugt und zwecks Entfernung des überschüssigen Hydrazins mehrmals mit je 250 ccm $^1/_{10}$ n HCl ausgekocht. Schließlich wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so hergestellten Carbazide sind gelbe bis braune Pulver. Zur Umwandlung in die Carbazone wurde 1 g des Carbazids in zirka 25 ccm siedendem Alkohol suspendiert und mit einer konz. Lösung von 1 g KOH in Wasser versetzt. Das β-Naphthyl sowie das m- und p-Nitroderivat wurden zirka eine Minute im Sieden erhalten, erkalten gelassen, die ausgeschiedenen Kaliumsalze der Carbazone abgesaugt, mit Säure zersetzt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das α-Naphthylderivat wurde einige Minuten gekocht, da die Umwandlung in das Carbazon träger erfolgt, die alkoholische Lösung nach dem Erkalten mit verd. Schwefelsäure angesäuert, filtriert, gewaschen und getrocknet. Das o-Nitroderivat ist äußerst labil, es wurde daher nach Zusatz der Lauge nicht weiter erhitzt, sondern abgekühlt und mit Säure gefällt. Die Ausbeute betrug in letzterem Falle nur zirka 10%, in den anderen 50 bis 80% des verwendeten Carbazids. Die erhaltenen Carbazone waren für die analytische Verwendung genügend rein. Ihre alkalischen Lösungen waren rot bis violett.

Es wurde nun die Reaktion dieser Carbazide und Carbazone mit Quecksilber(II), Kupfer(II), Eisen(III), Cadmium, Molybdat und Chromat hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit untersucht. Hierbei wurde

[1] Vgl. *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935.

[2] Das Di-(p-Nitrophenyl)-carbazid wurde schon von *K. Heller* und *P. Krumholz* (Mikrochemie **7**, 217 [1929]) dargestellt und zum Nachweis von Cadmium empfohlen; das damals verwendete Präparat war allerdings nicht rein.

zunächst gefunden, daß die Empfindlichkeit der Farbreaktion im Falle der ersten fünf Ionen bei Verwendung der Carbazone wesentlich höher war als bei Verwendung der Carbazide.

Die Träger der analytisch wichtigen Farbreaktionen dieser Elemente sind also zweifellos Salze bzw. Komplexverbindungen der *Carbazone*. Das entgegengesetzte Verhalten zeigen aber Chromate, die vornehmlich mit *Carbaziden* reagieren. Die Reaktion einiger Carbazone mit Chromat ist wahrscheinlich auf deren Carbazidgehalt zurückzuführen.

Die Empfindlichkeitsprüfungen wurden als Tüpfelreaktionen auf Porzellantüpfelplatten, bzw. auf mit den Reagenzien imprägnierten und getrockneten Papieren ausgeführt. Die Carbazide wurden zu 0,2% in Aceton, die Carbazone in gleicher Konzentration in Methanol unter Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure gelöst und, wo nicht anders angegeben, in diesen Konzentrationen angewendet.

1. Reaktionen des Quecksilbers.

Es wurde ein Tropfen der neutralen bzw. $^5/_{100}$ n-salpetersauren Lösung auf ein mit der 0,2%igen Carbazonlösung imprägniertes und getrocknetes Papier (Schleicher & Schüll 598 g) gebracht und der Ausfall der Reaktion mit einem Hg-freien Blindversuch verglichen. Die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

Carbazon	Erfassungsgrenze in γ		Farbe des Reaktionsproduktes
	neutral	sauer	
Diphenyl-	0,05	0,75	violett
Di-α-Naphthyl-	0,05	0,75	grauviolett
Di-β-Naphthyl-	0,015	0,4	violett
Di-(o-Nitrophenyl)-	0,08	1,0	graublau
Di-(m-Nitrophenyl)-	0,05	0,4	rotbraun
Di-(p-Nitrophenyl)-	0,025	0,4	blau

Die Empfindlichkeit des Quecksilbernachweises kann demnach in neutraler Lösung im günstigsten Falle (Di-β-Naphthylcarbazon) gegenüber dem Diphenylcarbazon um das Drei- bis Vierfache erhöht werden. In saurer Lösung ist die Empfindlichkeitserhöhung gering.

2. Reaktionen des Kupfers und Eisens.

Die Reaktion wurde in gleicher Weise wie beim Quecksilber mit Cupri- und Ferrisalzen in neutraler bzw. $^5/_{100}$ n-salzsaurer Lösung ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

Carbazon	Erfassungsgrenze γ Cu		Erfassungsgrenze γ Fe		Farbe des Reaktionsproduktes
	neutral	sauer	neutral	sauer	
Diphenyl-	0,005	2,5	0,05	5	rot
Di-α-Naphthyl-	0,02	—	0,2	—	grauviolett
Di-β-Naphthyl-	0,003	0,6	0,02	1	violett
Di-(o-Nitrophenyl)-	0,002	1,0	0,1	50	violett
Di-(m-Nitrophenyl)-	0,002	0,05	0,025	0,2	rot
Di-(p-Nitrophenyl)-	0,0015	1,0	0,025	2,5	blauviolett

Wie aus diesen Resultaten hervorgeht, sind die Reaktionsempfindlichkeiten des Kupfers in neutraler Lösung ungemein groß.

Die hohe Empfindlichkeit der Nachweise erfordert die Verwendung von reinstem destilliertem Wasser zur Ausführung der Blindversuche, da gefunden wurde, daß käufliches destilliertes Wasser oft einen merklichen Kupfergehalt aufweist, der mit Hilfe der beschriebenen Reaktionen ohne weiteres in einem Tropfen erkannt werden kann. Da die Farbe der Reagenspapiere auf Zusatz von Alkali ähnlich umschlägt wie bei dem Cu- und Fe-Nachweis, empfiehlt es sich, den Tüpfelfleck nachträglich mit einem Tropfen zirka $^1/_{10}$ n-Essigsäure anzutüpfeln, wobei die durch das Alkali bedingte Färbung verschwindet.

Obwohl die beschriebenen Nachweise keineswegs spezifisch sind, dürften sie dank ihrer enormen Empfindlichkeit in besonderen Fällen, z. B. bei der Reinheitsprüfung von Wasser, mit Erfolg verwendbar sein.

Es sei hierbei erwähnt, daß die Empfindlichkeit der Nachweise auf der Tüpfelplatte um ein bis zwei Zehnerpotenzen geringer ist als auf dem mit den Reagenzien imprägnierten Papieren. Dies ist einerseits auf die Störung durch die Eigenfarbe der Reagenzien, in erster Linie aber darauf zurückzuführen, daß infolge der kapillaren Wirkung des Papieres das Reaktionsprodukt in einer schmalen Ringzone angereichert und dadurch besonders gut sichtbar gemacht wird. In saurer Lösung sinkt die Empfindlichkeit der Cu- und Fe-Nachweise sehr stark ab, mit Ausnahme desjenigen mit Di-m-Nitrophenylcarbazon, das sich daher von den beschriebenen Derivaten als Kupfer-Reagens am besten eignen dürfte. In saurer Lösung unterbleibt die Anreicherung in einer schmalen Zone, das Reaktionsprodukt ist über den Tüpfelfleck homogen verteilt und reichert sich höchstens am Rande des Tüpfelfleckes ein wenig an.

3. Reaktionen des Cadmiums.

Da die Carbazone mit Cadmiumsalzen in neutraler oder schwach saurer Lösung nicht oder nur sehr schlecht reagieren, wurde die Reaktion in alkalischer Lösung auf der Tüpfelplatte ausgeführt, indem nach Zusatz von

2 Tropfen einer 0,02%igen Reagenslösung zu 2 Tropfen der Cadmiumlösung mit einem Tropfen 2 n-Natronlauge bzw. 1 Tropfen gesättigter Natriumbicarbonatlösung alkalisch gemacht wurde. Tabelle III gibt die Ergebnisse der Versuche wieder.

Tabelle III.

Carbazon	Erfassungsgrenze in γ		Farbe des	
	NaOH	$NaHCO_3$	Reagens	Reaktionsproduktes
Diphenyl-	—	0,5	orange	rotviolett
Di-α-Naphthyl-	—	0,4	braun	violett
Di-β-Naphthyl-	0,2	—	rot	violett
Di-(o-Nitrophenyl)-	—	—	—	—
Di-(m-Nitrophenyl)-	0,7	—	orange	violett
Di-(p-Nitrophenyl)-	0,5	—	rotviolett	blauviolett

Diphenyl- und Di-α-Naphthylcarbazon reagieren in stark alkalischer Lösung mit 10 γ Cadmium nicht, Di-(o-Nitrophenyl)-carbazon zeigt in dieser Konzentration auch in bicarbonat-alkalischer Lösung keine Reaktion. Das Salzbildungsvermögen mit Cadmium scheint demnach durch Substitution des Diphenylcarbazons wesentlich beeinflußbar zu sein. *K. Heller* und *P. Krumholz*[1] haben schon vor längerer Zeit das Di-(p-Nitrophenyl-)carbazid als Reagens für Cadmium empfohlen. Die Störung durch Kupfer wurde durch Überführung in die Cyanidkomplexe und nachträglichen Zusatz von Formaldehyd behoben. Hierbei werden lediglich aus dem Cadmium-, nicht aber aus dem Kupferkomplex genügend Metallionen freigemacht, um mit dem Carbazon (das verwendete Carbazid oxydiert in der alkalischen Lösung rasch zu Carbazon) zu reagieren.

Es wurde nun gefunden, daß sich das Di-β-Naphthylcarbazon noch besser als Reagens auf Cadmium eignet. Bei Anwesenheit von Kupfer wird nämlich das überschüssige Reagens — wahrscheinlich durch Oxydation — fast völlig entfärbt, während die Cadmiumverbindung beständig ist.

Zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer werden 2 Tropfen der neutralen oder schwach sauren Lösung, die höchstens 0,5% Cu enthalten soll, mit 1 Tropfen 2 n-Natronlauge und 1 Tropfen 10%iger Kaliumcyanidlösung versetzt. Wenn alles Kupferhydroxyd gelöst ist, setzt man 2 Tropfen der 0,02%igen methanolischen Reagenslösung und 2 Tropfen Formaldehyd von 40% zu und rührt durch. Bei Abwesenheit von Cadmium entfärbt sich das Reagens nach einigen Minuten fast völlig, bei Anwesenheit von Cadmium entsteht ein mehr oder minder intensiv violetter Niederschlag, der nach einigen Minuten besonders

[1] loc. cit.

deutlich sichtbar ist. Im Vergleich mit einem Blindversuch mit reiner Kupferlösung können so noch 0,1 γ Cadmium neben der 5000fachen Kupfermenge erkannt werden. Ammonsalze und Ammoniak verhindern bei sehr hoher Konzentration die Reaktion. In einer an NH_3 normalen, an NH_4Cl $^1/_2$ normalen Lösung ist die Einbuße der Empfindlichkeit nicht merklich.

4. Reaktionen der Molybdänsäure.

Die Reaktionen der Carbazone wurden auf der Tüpfelplatte ausgeführt, indem 2 Tropfen der $^1/_{10}$ n-salpetersauren Lösung mit 1 Tropfen des Carbazons versetzt und der Ausfall der Reaktion mit der eines Blindversuches mit $^1/_{10}$ n-Salpetersäure verglichen wurde. Tabelle IV zeigt den Ausfall der Versuche.

Tabelle IV.

Carbazon	Erfassungsgrenze in γ	Farbe des Reagens	Farbe des Reaktionsproduktes
Diphenyl-	2,5	gelb	rosa
Di-α-Naphthyl-	5,0	gelb	bräunlich
Di-β-Naphthyl-	0,3	gelb	violett
Di-(o-Nitrophenyl)-	50,0	gelb	bräunlich
Di-(m-Nitrophenyl)-	0,5	gelb	rosa
Di-(p-Nitrophenyl)-	0,5	gelb	grauviolett

Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ist die Empfindlichkeit einiger Carbazone gegenüber Molybdat wesentlich höher als die des Diphenylcarbazons. Auffallend ist die geringe Empfindlichkeit des o-Nitroderivats, die vielleicht auf eine sterische Behinderung der Salzbildung zurückzuführen ist.

5. Reaktionen der Chromsäure.

Da Chromate mit Carbaziden, wie eingangs erwähnt wurde, besser reagieren als mit Carbazonen, wurden lediglich erstere zu dem Chromat-Nachweis verwendet.

Tabelle V.

Carbazid	Erfassungsgrenze in γ
Diphenyl-	0,02
Di-α-Naphthyl-	0,15
Di-β-Naphthyl-	0,04
Di-(o-Nitrophenyl)-	2,0
Di-(m-Nitrophenyl)-	0,03
Di-(p-Nitrophenyl)-	0,15

Es wurden auf einer Tüpfelplatte 2 Tropfen der $^1/_2$ n-schwefelsauren Lösung mit 1 Tropfen der Carbazidlösung versetzt und die entstehende Färbung (rot bis violett) mit der eines Blindversuches (hellgelb) verglichen. Die Resultate sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Diese Versuche ergeben das ziemlich unerwartete Resultat, daß die Empfindlichkeit des Diphenylcarbazids gegenüber Chromat durch keines der untersuchten Derivate erreicht wird.

Zusammenfassung.

Es wurde die Empfindlichkeit der Reaktion des Diphenylcarbazons sowie seiner Derivate mit Quecksilber(II)-, Kupfer(II)-, Eisen(III)- und Cadmiumsalzen sowie Molybdaten untersucht. Hierbei konnte in vielen Fällen eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung im Vergleich mit dem nicht substituierten Diphenylcarbazon erzielt werden.

Es wird ein empfindlicher Cadmiumnachweis mit Di-β-Naphthylcarbazon beschrieben, der auch neben großen Mengen von Kupfer anwendbar ist.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit der Reaktion von Chromaten mit Diarylcarbaziden ist das Diphenylcarbazid allen untersuchten Derivaten überlegen.

Summary.

The sensitivity of the reaction which diphenylcarbazone and its derivatives give with mercury(II), copper(II), iron(III), cadmium salts, and molybdates is investigated. Hereby, it could be observed in many cases that substituted diphenylcarbazones show a remarkable increase of sensitivity in comparison with non-substituted diphenylcarbazone.

A sensitive test for cadmium with di-β-naphthylcarbazone is described which also can be applied in the presence of large quantities of copper.

As to the sensitivity of the reaction which chromates give with diarylcarbazides, diphenylcarbazide surpasses all derivatives tested.

Résumé.

La sensibilité des réactions que donnent le diphénylcarbazone et ses dérivés avec les sels de mercure(II), de cuivre(II), de fer(III), de cadmium et avec les molybdates, a été étudiée. On a pu remarquer, assez souvent, que la sensibilité augmente considérablement si l'on remplace le diphénylcarbazone non-substitué par ses dérivés.

Un test de cadmium, sensible même en présence de grandes quantités de cuivre, est décrit. Il s'effectue à l'aide du di-β-naphthylcarbazone.

Le diphénylcarbazide donne une réaction bien plus sensible avec les chromates, que tous ses dérivés, étudiés par les auteurs.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky*.

Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln.

III. Mitteilung.

Von

O. Frehden und L. Goldschmidt.

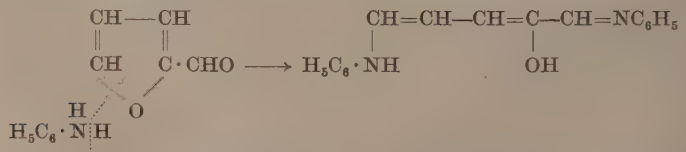
(Eingegangen am 4. Juni 1937.)

Nachweis von Zuckern und anderen Kohlenhydraten.

Schon in der ersten Veröffentlichung dieser Folge[1] wurde darauf hingewiesen, daß die besondere Empfindlichkeit der o-Dianisidinreaktion bei Furfurol (0,02 γ), sowie die von anderen Aldehyden abweichende Färbung des Reaktionsproduktes diesen Nachweis als Spezialreaktion auf Furfurol geeignet erscheinen läßt.

Die bei der Kondensation von Furfurol und o-Dianisidin entstehenden *Schiff*schen Basen sind tiefviolett und färben sich bei längerem Stehen an der Luft dunkelblau.

Es dürfte sich hier wahrscheinlich um einen ähnlichen Reaktionsverlauf handeln, wie er für die Umsetzung von Furfurol mit Anilinsalzen gleichzeitig von *Th. Zincke*[2] und *W. Dieckmann*[3] angegeben worden ist; der Furanring wird dabei „aminolytisch" aufgespalten und daneben aus dem Aldehyd das Anil gebildet:



Auf die besondere Empfindlichkeit dieses Furfurolnachweises läßt sich eine allgemeine Reaktion auf Zucker und Kohlenhydrate gründen, die den Vorteil weitestgehender Selektivität bietet. Kohlenhydrate, Di-

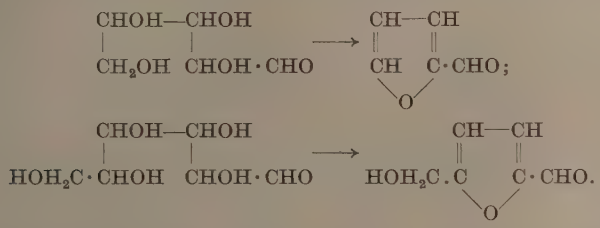
[1] *R. Wasicky* und *O. Frehden:* Mikrochim. Acta **1**, 60 (1937).
[2] *Th. Zincke* und *G. Mühlhausen:* B. **38**, 3824 (1905).
[3] *W. Dieckmann* und *L. Beck:* B. **38**, 4122 (1905).

und Polysaccharide unterliegen beim Erhitzen mit starken Säuren der Hydrolyse, wobei als Spaltprodukte Monosaccharide gemäß:

$$\underset{\text{Stärke}}{(C_6H_{10}O_5)_x} + x\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Glucose}}{x\,C_6H_{12}O_6}$$

gebildet werden.

Die Monosaccharide gehen bei Fortsetzung des Erhitzens z. T. unter Wasserabspaltung in Furfurol, Oxymethylfurfurol und ähnliche Aldehyde über:



Diese Furfurolderivate, die aber nur zum geringen Teil entstehen, sind verhältnismäßig leicht flüchtig (Furfurol Kp. 162°) und können daher mittels eines mit o-Dianisidin-Eisessiglösung getränkten Filtrierpapiers nachgewiesen werden.

Als für die Reaktion geeignetste Säure hat sich eine Schwefelsäure-Oxalsäure-Mischung erwiesen.

Ausführung: In einem Mikrotiegel hoher Form wird ein wenig der zu untersuchenden Substanz mit einer Spatelspitze Oxalsäure (8 mg) und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Durch Erhitzen auf einer Asbestplatte über einem Mikrobrenner wird die Reaktion in Gang gebracht. Sobald sich der Inhalt des Mikrotiegels zu bräunen beginnt, wird mit einem kleinen Uhrglas bedeckt, auf dessen konkaver Seite ein Stückchen mit o-Dianisidin-Eisessig getränkten Filtrierpapiers angelegt ist. Ist ein Zucker oder ein anderes Kohlenhydrat vorhanden, wird das Reagenspapier an dem Uhrglas durch die Furfuroldämpfe bald violett gefärbt. Nach geraumem Liegen an der Luft geht die violette Färbung auf dem Reagenspapier allmählich in blau über. Handelt es sich um den Nachweis kleinster Mengen, dann ist die Verwendung des S. 21 beschriebenen Apparates zu empfehlen.

Es ist selbstverständlich, daß der Nachweis nur auf Verbindungen mit mehr als 4 C-Atomen Anwendung finden kann, da nur solche zur Bildung von Furfurolderivaten befähigt sind.

Die überprüften Zucker und Kohlenhydrate samt den im Tiegel erreichten Erfassungsgrenzen sind nachfolgend zusammengestellt:

Glucose	50 γ	Amylum Sago.....	10 γ	Agar-Agar.....	50 γ
Lävulose...	50 „	Amylum Maranthae	10 „	Traganth.....	10 „
Saccharose .	100 „	Amylum Solani ...	10 „	Gummi arabic..	5 „
Lactose	100 „	Amylum Maidis ...	10 „	Zellulose ..	10—20 „

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß bei Zuckern geringere Empfindlichkeiten erreicht werden, als bei den übrigen Kohlenhydraten. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten kann vorläufig nicht gegeben werden.

Reagenzien: Gesättigte Lösung von o-Dianisidin in Eisessig.
25%ige Schwefelsäure (1 : 3).
Kristallwasserhaltige Oxalsäure.

Nachweis von α-Aminosäuren durch Überführung in Aldehyde.

Bekanntlich lassen sich α-Aminosäuren durch Behandlung mit alkalischer Hypochloritlösung in die nächst niedrigeren Aldehyde überführen. Auf den Nachweis der so gebildeten Aldehyde läßt sich nun ein Nachweis auf α-Aminosäuren gründen.

Fuchsinschweflige Säure, eines der gebräuchlichsten Aldehydreagenzien, wird durch NaOCl-Lösung überraschenderweise nicht in ihr rotes Umwandlungsprodukt übergeführt, sondern lediglich unter Bildung eines schwach gelblich gefärbten Zersetzungsproduktes zerstört. Sind in einer Lösung Hypochlorit und Aldehyd nebeneinander vorhanden, so tritt nach Zusatz einer entsprechenden Menge fuchsinschwefliger Säure, wenn das gesamte Hypochlorit verbraucht ist, Rotfärbung durch den Aldehyd ein.

Ausführung: Ein wenig der zu prüfenden Substanz wird in einem Mikrotiegel mit einigen Tropfen alkalischer Hypochloritlösung versetzt und eventuell gelinde erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion versetzt man tropfenweise mit fuchsinschwefliger Säure im Überschuß. Bei Vorliegen einer α-Aminosäure tritt Rotfärbung auf.

Reagenzien: 1. Natriumhypochloritlösung (gesättigt).
2. Fuchsinschweflige Säure. 0,1%ige Fuchsinlösung durch SO_2 entfärbt.

Mit Hilfe des vorstehend beschriebenen Verfahrens konnten nachgewiesen werden:

Glykokoll ..... 60 γ	*l*-Asparagin ..... 100 γ	Thyrosin ..... 100 γ
Alanin ..... 100 „	*l*-Asparaginsäure 100 „	d-Arginin ..... 60 „
	Dijodthyrosin... 50 „	

Zusammenfassung.

Kohlenhydrate, Di- und Polysaccharide liefern durch Hydrolyse Monosaccharide und bei längerem Erhitzen Furfurolderivate, die ihrerseits mit o-Dianisidin zu *Schiff*schen Basen kondensiert werden. Der Nachweis wird derart ausgeführt, daß ein mit dem Reagens imprägniertes Filtrierpapier den Dämpfen der ziemlich leicht flüchtigen Abbauprodukte ausgesetzt wird. Die Erfassungsgrenzen liegen für Zucker bei etwa 50 bis 100 γ, für die übrigen Kohlenhydrate bei etwa 10 γ.

α-Aminosäuren lassen sich durch alkalische Hypochloritlösung in die nächstniedrigeren Aldehyde überführen. Diese lassen sich ihrerseits durch fuchsinschweflige Säure nachweisen. Erfassungsgrenze: 50 bis 100 γ Aminosäuren.

Summary

Carbohydrates, di- and polysaccharides yield, after hydrolysis, monosaccharides and, as a product of prolonged heating, furfural derivatives which, in their turn, are condensed with o-dianisidine, thus giving *Schiff* bases. The test is performed in such a way that a filter paper impregnated with the reagent is exposed to the vapours of the products of decomposition which are rather volatile. The limits of identification for sugars cover a range from 50 to 100 γ, approximately; the limits of identification for the other carbohydrates are about 10 γ.

By means of alkaline hypochlorite solution, α-amino acids can be converted into aldehydes containing less carbon by one atom than the respective amino acid. The aldehydes, in their turn, are detected by fuchsine-sulphurous acid. Limit of identification: 50 to 100 γ of amino acids.

Résumé.

Les carbohydrates, les disaccharides et les polysaccharides fournissent, après l'hydrolyse, des monosaccharides et après un chauffage prolongé des dérivés du furfurol. Ceux-ci donnent avec l'o-dianisidine des bases *Schiff*. On fait cette épreuve en exposant un papier filtrant, imprégné du réactif, aux vapeurs des produits de décomposition volatiles. A l'aide de cette méthode on peut déceler à peu près 50 à 100 γ de sucre et à peu près 10 γ des autres carbohydrates.

En faisant usage d'une solution alcaline d'hypochlorite, on peut transformer les α-aminoacides en aldéhydes, inférieurs d'un atome de carbone. Ces aldéhydes, de leur côté, peuvent être décelés à l'aide de l'acide fuchsino-sulfureux. Sensibilité limite: 50 à 100 γ d'aminoacides.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Mikro-Silikatanalyse.

Von

F. Hecht.

(Eingegangen am 11. Juni 1937.)

Eine der für die Geochemie wichtigsten analytischen Methoden stellt die Silikatanalyse dar. In früheren Jahren betrug die Anzahl der Bestandteile, welche üblicherweise dabei bestimmt wurden, nur etwa 13 bis 15, und zwar: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO, MgO, MnO, Na_2O, K_2O, TiO_2, S, H_2O^-, H_2O^+,[1] allenfalls noch CO_2 und P_2O_5. In den letzten zwei Jahrzehnten hingegen erweiterte sich das Interesse der Mineralogen, Petrographen und insbesondere der Geochemiker auch auf die Beimengungen, auf die sogenannten Nebenbestandteile, und moderne Gesteinsanalysen erfassen 25 bis 30 Elemente. Die wichtigsten neu hinzugekommenen Konstituenten sind: SrO, BaO, ZrO_2, seltene Erden, NiO, CoO, CuO, ZnO, Cr_2O_3, V_2O_3, Cl, F. Auch B, Be und Li sind Elemente, die sehr oft von Interesse sind. In speziellen Fällen können auch As, W, Mo von Bedeutung sein. Eine Reihe von Hand- und Lehrbüchern, die das Problem der Gesteinsanalyse zum Gegenstand haben, liegen vor.[2]

Für den Geochemiker ist gerade die Verteilung der erwähnten Nebenbestandteile in den Gesteinen der Erdkruste von größter Wichtigkeit. Während die Zusammensetzung der Gesteine aus den früher genannten Hauptbestandteilen für sehr große Gebiete der Erdoberfläche bereits bekannt ist, ist es für die heutige Wissenschaft eine unerläßliche Aufgabe geworden, alle diese Analysen von Gesteinen und gesteinsbildenden Mineralien unter Einbeziehung der Begleitelemente für weite Zonen zu

[1] H_2O^- = „hygroskopisches" Wasser, unter 110° flüchtig, H_2O^+ = chemisch gebundenes Wasser, über 110° flüchtig.

[2] Von den moderneren Werken seien hier nur genannt: *W. F. Hillebrand*: The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, United States Geological Survey, Bull. 700. Washington. 1919. — *J. Jakob*: Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse, Berlin. 1928. — *H. S. Washington*: The Chemical Analysis of Rocks, New York. 1930. — *E. Dittler*: Gesteinsanalytisches Praktikum, Berlin und Leipzig. 1933. — *A. W. Groves*: Silicate Analysis, London. 1937.

wiederholen. Nach einer Feststellung von *A. Holmes* in seinem Geleitwort zu dem zitierten, jüngst erschienenen Werk von *A. W. Groves* sind mehrere derart vollständige Analysen sorgfältig ausgewählter Mineralien weitaus wertvoller als die doppelte Anzahl solcher Analysen, die nur die Hauptbestandteile erfassen. Manche dieser Nebenbestandteile sind noch dazu in diesen Gesteinen in so disperser Verteilung anwesend, daß sie mikroskopisch nicht nachweisbar sind. Nichtsdestoweniger treten sie oft in größeren Mengen als andere auf, die wie z. B. ZrO_2 eigene Mineralien bilden und daher durch die mikroskopische Prüfung entdeckt werden können.

Zu erwähnen ist auch die Anwendung der Silikatanalyse auf Industrieprodukte, Bau- und industrielle Rohstoffe sowie für Meteoriten. Ganz besondere Bedeutung gewinnt sie jedoch für die Untersuchung der Probleme der Migration der Elemente sowie der Umwandlungen und Durchdringungen durch Emanationen.[1] Hier liegt wohl auch vorläufig eines der Hauptanwendungsgebiete der Mikro-Silikatanalyse. Der Verfasser hatte vor Jahresfrist Gelegenheit, derartige Mikroanalysen vulkanischer Gläser für Prof. *Holmes*, Durham, England, auszuführen,[2] bei denen 15 Bestandteile bestimmt wurden. Seither hat meine Mitarbeiterin, Dr. *E. Kroupa*, neuerlich solche Mikroanalysen mit ähnlicher Zielsetzung vorgenommen, welche so wie die des Verfassers am Ende der vorliegenden Arbeit wiedergegeben sind. Auch diese Analysen wurden an spärlich vorhandenem Material durchgeführt.

Der Fall, daß nur wenig Analysenmaterial rein zu gewinnen ist, ist häufiger, als man gemeinhin annimmt, und man ist dann eben ausschließlich auf mikroanalytische Methoden angewiesen. Nach Mitteilung von Prof. *Holmes* an den Verfasser bestätigten auch diese neuen Mikroanalysen vollkommen die theoretisch zu erwartenden Verhältnisse, worüber auch *Doris L. Reynolds*, Durham, England, in einer kommenden Arbeit berichten wird. Vor zwei Jahren haben ferner *E. Kroupa* und der Verfasser die vollständige Mikroanalyse eines Silikates ausgeführt, und zwar eines Allanites vom Blueberry Mountain bei Boston, Massachusetts, U. S. A., also eines Silikates von Eisen, Aluminium, Calcium und der seltenen Erden.[3] Die damals angewendete Methode war eine Vereinigung der bei der Silikatanalyse und bei der Mikroanalyse radioaktiver Mineralien üblichen Verfahren, wie sie in Wien am hiesigen Institut ausgearbeitet worden sind. Lediglich die Alkalien wurden damals noch als Chloride (Summe) bzw. Kaliumplatinchlorid (Kalium) bestimmt. Wie in der erwähnten Arbeit dargelegt wurde, stimmte diese Mikroanalyse sehr gut mit

[1] Näheres darüber ist aus dem erwähnten Geleitwort von *A. Holmes* zu dem Buch von *A. W. Groves* zu entnehmen.

[2] *A. Holmes*: Mineralog. Magazine, London, **24**, 408 (1936).

[3] *F. Hecht* und *E. Kroupa*: Ztschr. analyt. Chem. **106**, 81 (1936).

den Ergebnissen der Makroanalysen amerikanischer Autoren an Allaniten desselben Fundortes überein. Durch die berichteten Tatsachen dürfte der Beweis sowohl für den Wert derartiger Mikroanalysen an sich wie auch für die Richtigkeit der von uns angewendeten Methoden erbracht und ihre nunmehrige Veröffentlichung gerechtfertigt sein. Diese Methoden lehnen sich eng an die in unseren früheren Arbeiten[1] beschriebenen Verfahren an.

Gebührend müssen an dieser Stelle die verdienstvollen Arbeiten anderer Autoren[1] erwähnt werden, die sich teils mit der Mikroanalyse silikatischer Mineralien oder technischer Produkte, teils auch schon mit dem Problem der Mikroanalyse solcher Silikate befaßten, deren Analyse eben unter dem Begriff „Silikatanalyse" verstanden wird. Es sind dies die Arbeiten von *A. A. Benedetti-Pichler* und Mitarbeitern,[2] *H. Hueber*,[3] *H. Alber* und *C. Benedicks*[4] sowie *R. Treje* und *H. Alber*,[5] *M. Shioiri* und *T. Nagahara*,[6] *M. Shioiri* und *S. Kanematsu*,[7] *J. Iwasaki*[8] sowie von *K. Schoklitsch*.[9] Insbesondere die Arbeiten der japanischen Autoren und von *K. Schoklitsch* hatten die eigentliche „Silikatanalyse" zum Gegenstand, doch fehlen noch Gesamtanalysen von solcher Vollständigkeit, wie sie die vorliegende Arbeit des Verfassers beschreibt.

A. Reagenzien.

Destilliertes Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wird aus einem Jenaer „Schnürkolben" nochmals über Permanganat destilliert und in einem ausgedämpften Jenaer Kolben aufgefangen und aufbewahrt. Es soll mindestens immer nach zwei Wochen neu destilliert werden.

Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure. Die „p. a."-Säuren von Merck und Kahlbaum genügen völlig für die Zwecke der Analysen, ohne nochmals destilliert zu werden.

Flußsäure. Diese wird aus einer Platinretorte mit Platinkühler erst unter Zusatz von etwas Kaliumpermanganat, hierauf noch weitere zwei Male ohne Permanganatzusatz destilliert.

---

[1] Vgl. hiezu das Sammelreferat des Verfassers über die quantitative Mikro-Mineralanalyse, S. 120.

[2] *A. A. Benedetti-Pichler* und *F. Schneider*: Mikrochemie, *Emich*-Festschrift 1 (1930); *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochemie **9**, 324 (1931); dieselben: Mikrochemie **11**, 200 (1932).

[3] *H. Hueber*: Mineralogisch-Petrographische Mitt. **43**, 84 (1932).

[4] *H. Alber* und *C. Benedicks*: Arkiv för kemi, mineralogi och geologi, K. Svenska Vetenskapsakademien, **11** A, Nr. 6 (1933).

[5] *R. Treje* und *H. Alber*: Jernkontorets Annaler **117**, 457 (1933).

[6] *M. Shioiri* und *T. Nagahara*: Journal of the Imperial Agricultural Experiment Station **2**, 161 (1933) (japanisch mit deutscher Zusammenfassung).

[7] *M. Shioiri* und *S. Kanematsu*: Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists **12**, 180 (1934) (japanisch).

[8] *J. Iwasaki*: Ibid. **13**, 93 (1935) (japanisch).

[9] *K. Schoklitsch*: Mikrochemie **18**, 144 (1935); **20**, 247 (1936).

Ammoniak. Dieser ist jedesmal vor Verwendung frisch herzustellen, indem in doppelt destilliertes Wasser, das sich in einem Platintiegel befindet, aus einer Bombe Ammoniak eingeleitet wird, das erst eine gut gekühlte Waschflasche mit Wasser passiert hat. Soll die wäßrige Ammoniaklösung annähernd kohlensäurefrei sein, schickt man das Gas durch einen Natronkalkturm.

B. Analysenmethode.

I. Bestimmung der Kieselsäure.

Nicht mehr als 10 mg des Mineralpulvers werden in einen Platintiegel[1] eingewogen und mit 0,2 g reinster wasserfreier Soda überschichtet. Durch allmähliches Erhitzen des mit einem Platindeckel bedeckten Tiegels im elektrischen Ofen bis etwa 1000° wird die Substanz aufgeschlossen. Die angegebene Sodamenge verbürgt, daß die gesamte Bodenfläche des Platintiegels genügend hoch von der Schmelze bedeckt wird. Nach dem Erkalten der Schmelze wird der Tiegel aus dem elektrischen Ofen genommen, der Deckel mit heißem Wasser in den Tiegel hinein abgespült und noch so viel Wasser zugefügt, daß der Tiegel bis zur halben Höhe voll ist. Hierauf wird ein in einer früheren Arbeit beschriebener,[2] gewölbter Glasdeckel mit durch das Zentrum hindurchführender Glaskapillare aufgesetzt, welche etwa $^1/_2$ cm unter dem Glasdeckel endet. Durch diese Kapillare wird während einer Stunde aus einem Entwicklungsapparat Salzsäuregas aufgeleitet. Das Ende der Kapillare darf nicht in die Flüssigkeit eintauchen. Der Entwicklungsapparat ist mit reinstem geschmolzenen Natrium- oder Ammoniumchlorid gefüllt, zu dem man konzentrierte „p. a."-Schwefelsäure zutropfen läßt. Eine Stunde Überleitens von Chlorwasserstoff genügt in der Regel vollkommen, um die Lösung in dem Platintiegel anzusäuern, ohne daß dabei Verluste durch Spritzen eintreten können. Der Glasdeckel wird auf der Unterseite mit heißem Wasser abgespült und auch die Kapillare mehrmals innen durchgespült. Das Spülwasser wird in dem Platintiegel aufgefangen, der mit einem Uhrglas bedeckt und so während einer halben Stunde auf dem Wasserbad erhitzt wird. Dann ist die Gefahr zu heftigen Entgasens geschwunden, das Uhrglas kann abgenommen und abgespritzt werden. Die Lösung wird vollkommen eingedampft und noch zweimal mit je 1 ccm konzentrierter Salzsäure (der ein wenig Wasser zugesetzt wird, damit beim darauffolgenden Erwärmen kein Spritzen eintreten kann) abgeraucht. Hierauf wird der Eindampfrückstand mit 4 bis 5 ccm Salzsäure (1 : 3) kurz auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles außer der Kieselsäure gelöst ist, die Lösung durch ein Platinfilterstäbchen in einen zweiten Platintiegel abgesaugt und die Kieselsäure erst dreimal mit je $^1/_2$ ccm

[1] Vgl. S. 193, ferner Fußnote 1 auf derselben Seite.

[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 288 (1933).

heißer Salzsäure (1 : 3), dann mit heißem Wasser in Portionen von je etwa $^1/_2$ ccm solange gewaschen, bis das Waschwasser nur mehr minimale Chloridreaktion aufweist. Der Tiegel samt Filterstäbchen und Niederschlag wird auf dem Wasserbad vorgetrocknet, sodann 10 Minuten im Trockenschrank oder in der passenden Bohrung eines Aluminiumblockes[1] getrocknet und nach Abrauchen mit 3 Tropfen Schwefelsäure im elektrischen Ofen bei 950° während mindestens 3 Stunden erhitzt. Diese lange Glühdauer hat sich als notwendig erwiesen, um etwa eingeschlossene Alkalien so weit wie möglich zu verflüchtigen. Eine Abnahme des Gewichtes der Platintiegel findet bei dieser Glühtemperatur nicht statt. Selbstverständlich ist ein Platintiegel von bester Qualität der Platin-Iridiumlegierung zu verwenden.[2] Nach dem Wägen werden Tiegel und Filterstäbchen nochmals eine Stunde lang bei 950° geglüht und abermals gewogen. In der Regel ist dann Gewichtskonstanz erreicht. Nunmehr werden in den Tiegel 0,5 ccm Salpetersäure und 4 bis 5 ccm Flußsäure gebracht. Nach dem völligen Abrauchen auf dem Wasserbad wird ein zweitesmal mit 0,1 ccm Schwefelsäure und ein wenig Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird erst vorsichtig mit kleiner Flamme des Bunsen- oder Teclubrenners erhitzt und hierauf im elektrischen Ofen bei 700° (wegen der Flüchtigkeit des Natriumsulfates bei höherer Temperatur) bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Grund, warum die Einwaage nicht 10 mg überschreiten soll, ist der, daß bei Einwaagen von etwa 20 mg mehrmals zu hohe Kieselsäurewerte erhalten wurden, welche sicherlich darauf zurückzuführen waren, daß unter den gegebenen Volumsverhältnissen die Kieselsäure (welche 70 bis 80% des Minerals betrug) nicht ganz alkalifrei gewaschen werden konnte. Trotz scharfen Glühens wurde erst nach 3 bis 4 Stunden oder noch später Gewichtskonstanz erreicht, jedoch waren sicherlich noch immer die Alkalien nicht ganz restlos entfernt. Nach dem Vertreiben der Kieselsäure mit Flußsäure hingegen waren die noch übrigen Alkalien bei höherer Temperatur als 700° leicht verflüchtigbar, so daß die Gewichtsdifferenz zwischen den Wägungen vor und nach dem Vertreiben der Kieselsäure größer ausfiel, als dem wahren Betrag an Kieselsäure entsprach.

Das Filtrat der ersten Kieselsäurefällung sowie das Waschwasser werden in dem zweiten Platintiegel völlig eingedampft und die restliche Kieselsäure wie die Hauptmenge abgeschieden und bestimmt. Selbstverständlich ist bei diesen kleinen SiO_2-Mengen weniger oftmaliges Aus-

[1] *A. A. Benedetti-Pichler* und *F. Schneider*: Mikrochemie, *Emich*-Festschrift 7 (1930).

[2] Mit den von W. C. Heraeus in Hanau gelieferten Tiegeln und Filterstäbchen haben wir am hiesigen Institut stets zu unserer vollsten Zufriedenheit arbeiten können.

waschen und eine Glühzeit von höchstens $^1/_2$ Stunde ausreichend. Die Reinheit der „zweiten Kieselsäure" wird wiederum mit Schwefel- und Flußsäure bestimmt.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, bestimmt man also lediglich die reine Kieselsäure, deren Wert sich durch das Abrauchen mit Flußsäure ergibt. Eine Bestimmung der sogenannten Gangart, also der unreinen Kieselsäure, ist zwecklos und auch nicht möglich, weil beim Abrauchen der Lösung des Silikataufschlusses mit Salzsäure $FeCl_3$ gebildet wird, welches das Platin etwas angreift. Es ist demnach unnütz, die Platintiegel mit den Filterstäbchen schon vor der Abscheidung der Kieselsäure mittels Salzsäure zu wägen.

II. Bestimmung von Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, MgO.

a) Aufschluß des Minerals und Trennung des Fe, Al, Ti von Mn, Ca, Mg.

10 bis 20 mg des Minerals werden in einem Platintiegel von etwa 20 ccm Fassungsraum[1] und 10 bis 11 g Gewicht eingewogen, mit $^1/_2$ ccm Wasser und 2 ccm (dreifach destillierter) Flußsäure übergossen und $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nun wird abgekühlt, 0,2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem Wasserbad eingedampft, bis keine Volumsverminderung der Flüssigkeit mehr eintritt. Hierauf wird abermals 1 ccm Flußsäure hinzugefügt und neuerlich verdampft, bis der Geruch nach Flußsäure nur mehr ganz spurenweise wahrzunehmen ist. Ein völliges Verschwinden dieses Geruches ist erst nach sehr langem Erwärmen zu erreichen, jedoch nicht unbedingt erforderlich. Sodann wird sehr vorsichtig durch Erhitzen des oberen Tiegelrandes mit kleiner Flamme eines Bunsenbrenners oder noch besser in der passenden Bohrung eines Aluminiumblockes die Schwefelsäure abgeraucht, bis der Rückstand trocken erscheint. Nach dem Erkalten wird mit 1 bis $1^1/_2$ ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und, falls keine Lösung eintritt, mit 0,1 ccm Salzsäure angesäuert. Manchmal bleibt eine ganz feine Trübung unlöslicher Sulfate zurück, von der durch ein Platinfilterstäbchen in einen Porzellantiegel[2] abfiltriert wird, wobei mit heißem Wasser ausreichend nachgewaschen wird (sechs mal mit je 0,5 ccm). Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel mit Ammoniak (1 : 3) tropfenweise bis zum beginnenden Entstehen eines Niederschlages versetzt, worauf dieser durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Salzsäure[3] (aus einer Kapillarpipette) wieder in Lösung gebracht wird. Für je 10 mg Einwaage wird

[1] Die von uns verwendeten Tiegel haben einen oberen Durchmesser von 28 mm, einen unteren von 17 mm und eine Höhe von 40 mm. Sie werden auf Verlangen von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, angefertigt.

[2] Berliner Porzellantiegel „C 1" (25 ccm Fassungsraum).

[3] Wenn nichts Besonderes angegeben, ist stets die konzentrierte Salzsäure usw. gemeint.

nunmehr mit 1,5 ccm oder bei sehr stark basischen Silikaten mit 2 ccm 4%iger Oxinacetatlösung versetzt, auf dem Wasserbad 5 Minuten lang erwärmt, dann noch unter Umschütteln 1 ccm einer 70%igen Ammonacetatlösung und 5 Tropfen Ammoniak hinzugefügt. Dabei fallen Eisen, Aluminium und Titan als Oxinate aus. Nach weiteren 10 Minuten Erwärmens auf dem nicht zu stark siedenden[1] Wasserbad wird die Fällung 10 Minuten abkühlen gelassen und dann (noch warm) durch ein Porzellanfilter filtriert. Als Waschflüssigkeit dient warmes Wasser (fünf- bis sechsmal je 0,5 ccm). Der Niederschlag ist mit Hilfe der Spritzflasche aufzuwirbeln. Sehr zweckmäßig ist es, ihn jedesmal durch drehende Bewegungen des Filterstäbchens von dessen Bodenfläche abzustreifen. Das Stäbchen ist dabei am obersten Ende zu fassen. Das Filtrat, welches Mn, Ca und Mg enthält, wird vollkommen eingedampft (Weiterbehandlung nach *e*).

b) Trennung des Fe von Al und Ti.

Der Oxinniederschlag wird in warmer Salzsäure (1 : 3) auf dem Wasserbad gelöst und die Lösung unter gründlichem Nachspülen mit heißer Salzsäure (1 : 3) in einen Porzellantiegel übergesaugt und dort zur Trockene verdampft. Der Eindampfrückstand wird im bedeckten Tiegel mit 1 ccm Königswasser behandelt. Nach erfolgter Reaktion wird das Uhrglas oder die gestielte Glaskugel,[2] womit der Tiegel bedeckt war, mit heißem Wasser abgespritzt und die Flüssigkeit zur Trockene verdampft. Nunmehr wird der Porzellantiegel außen gut abgespült, in einen größeren Tiegel aus Porzellan gestellt, die Glaskugel bereit gehalten, 1 ccm Salpetersäure und hierauf 0,2 ccm Perhydrol zufließen gelassen. Die Glaskugel wird sofort aufgesetzt und der äußere Tiegel, der den kleineren enthält, auf einen passenden gläsernen Wasserbadaufsatz gestellt und erwärmt. Nachdem die heftige Reaktion vorüber ist, wird die Glaskugel mit heißem Wasser abgespritzt, entfernt und sodann der innere Tiegel mittels einer Pinzette mit Platinspitzen gefaßt, außen gründlich mit heißem Wasser abgespült und in einen Wasserbadaufsatz gestellt. Das Spülwasser aus dem äußeren Tiegel wird quantitativ in den inneren Tiegel gebracht. Die Lösung wird hierauf eingedampft und der Rückstand noch zweimal mit Salzsäure (1 : 3) abgeraucht.

Nunmehr wird mit 0,1 ccm Salzsäure und 2,5 ccm Wasser aufgenommen, 0,1 bis 0,2 g Weinsäure fest oder in Lösung zugesetzt, auf dem Wasserbad kurz erwärmt, um alles in Lösung zu bringen, und in die abgekühlte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet.[3] Nach 10 Minuten wird Ammoniak hinzugefügt und weiter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Setzt sich das Eisensulfid nicht sehr bald deutlich ab, so ist noch etwas Ammoniak

[1] Zur Vermeidung allfälligen Zusammenschmelzens des Niederschlages.

[2] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 288 (1933). — *F. Hecht*: Amer. Journ. Science [5], **27**, 324 (1934).

[3] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 288 (1933).

hinzuzugeben. Nachdem das Eisensulfid ausgeflockt ist, wird noch 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, hierauf das Einleiten beendet und das „Gaseinleitungsrohr“[1] mit Schwefelwasserstoffwasser in den Tiegel ab- und durchgespült. Die Lösung wird durch ein Porzellanfilter in einen samt Porzellanfilterstäbchen gewogenen, auf der Unterseite glasierten[2] Porzellantiegel abgesaugt und der Niederschlag vier- bis fünfmal mit je 0,5 ccm einer auf das Zehnfache verdünnten, frisch bereiteten tartrathaltigen Schwefelammonlösung gewaschen. Das Filtrat wird nach *d*) weiterbehandelt.

c) Bestimmung des Fe.

Der Porzellantiegel, der das Eisensulfid enthält, wird samt dem Porzellanfilterstäbchen mit einem in der Mitte durchlochten Uhrglas in der Weise bedeckt, daß der Stiel des senkrecht im Tiegel stehenden Stäbchens durch das Loch nach oben ragt. Dann wird unter das Uhrglas 1 ccm Salzsäure (1 : 3) gebracht und der Tiegel auf das Wasserbad gestellt. Nach einiger Zeit kann das Uhrglas abgenommen und abgespritzt werden. Die Lösung wird nunmehr eingedampft und mit 1 Tropfen Salpetersäure abgeraucht. Der Eindampfrückstand wird mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure (1 : 3) sowie 1 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und dann die Lösung durch das im Tiegel befindliche Porzellanfilter in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Zum Nachspülen dient heißes Wasser, dem einige Tropfen der verdünnten Salzsäure zugesetzt werden. Die Lösung im Filterbecher, welche nicht mehr als 3 bis 4 ccm betragen soll, wird mit Ammoniak unter Umschütteln bis zum Ausfallen des Eisenhydroxyds neutralisiert, worauf der Niederschlag durch einen Tropfen der verdünnten Salzsäure wieder in Lösung gebracht wird. Nach Zusatz von $^1/_4$ bis 1 ccm der 4%igen Oxinacetatlösung (je nach der zu erwartenden Eisenmenge)[3] wird auf dem Wasserbad 5 Minuten lang erwärmt und dann $^1/_2$ ccm der 70%igen Ammonacetatlösung sowie zweckmäßig 1 bis 2 Tropfen Ammoniak zugefügt. Nach 15 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbad wird kurz abkühlen gelassen und filtriert. Als Waschflüssigkeit dient warmes Wasser. Das Eisenoxin wird bei 110—130° getrocknet.

d) Trennung und Bestimmung von Al und Ti.

Das Filtrat vom Eisensulfid (s. unter *b*), das Aluminium und Titan enthält, wird so stark ammoniakalisch gemacht, daß ein sehr deutlicher

[1] *F. Hecht* und *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 288 (1933).

[2] Porzellantiegel, welche auf der Mikrowaage gewogen werden sollen, müssen auch auf der Unterseite glasiert sein. Sie werden auf Verlangen von der Berliner Porzellanmanufaktur geliefert.

[3] Bei einiger Übung kann diese aus der Menge des Eisensulfids roh abgeschätzt werden.

Ammoniakgeruch vorwaltet. Dann wird tropfenweise unter Umschütteln mit kreisender Bewegung des Tiegels und wiederholtem kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad mit 1,5 (nötigenfalls 2) ccm der 4%igen Oxinacetatlösung versetzt. Am Ende der Fällung fügt man noch so viel Ammoniak hinzu, daß die Lösung wieder sehr deutlich darnach riecht, damit keinesfalls Oxinreagens ungelöst bleibt, und schüttelt um. Es bildet sich dabei ein gelber (bei Anwesenheit nennenswerter Titanmengen mehr oder minder nach Orange verfärbter) Niederschlag von Aluminium- und Titanoxychinolat. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad flockt er rasch aus. Bei einiger Übung erkennt man, ob etwa größere Mengen Oxinreagens beigemengt sind. In diesem Fall, der möglichst vermieden werden soll, wäre stärker ammoniakalisch zu machen, doch ist dies kaum je notwendig, vorausgesetzt, daß sogleich bei der Fällung genug Ammoniak zugegeben worden ist. Nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad wird durch das früher mitgewogene Porzellanfilter filtriert und gründlich mit warmem, allenfalls heißem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird beim Waschen mit der Spritzflasche und mittels des Filterstäbchens aufgewirbelt. Sobald das Waschwasser farblos ist,[1] wird noch drei- bis viermal mit heißem Wasser nachgewaschen und sodann der Tiegel samt Filter und Niederschlag bei 130° im Trockenschrank getrocknet. Die Auswaage ergibt Aluminium- + Titanoxinat. Sollte der — wie erwähnt, leicht vermeidbare — Fall eingetreten sein, daß der Niederschlag noch überschüssiges Oxin enthält, so äußert sich dies dadurch, daß die Gewichtskonstanz erst nach mehrstündigem Trocknen erreicht wird.

Der gewichtskonstante Oxinniederschlag wird in 1 ccm heißem Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und die Lösung unter Nachspülen mit Eisessig in einem Platintiegel aufgefangen und dort zur Trockene verdampft. Nachdem der Rückstand noch während einer Stunde auf dem Wasserbad weiter erwärmt worden ist, wird er mit Oxalsäure überschichtet und allmählich mit kleiner Flamme eines Bunsenbrenners sehr vorsichtig erhitzt. Liegt besonders viel Rückstand vor, so setzt man ein in der Mitte durchlochtes Uhrglas auf. Die Oxindämpfe entweichen größtenteils durch das Loch, zum Teil setzt sich ein Beschlag auf dem Uhrglas ab. Dieses wird mit ein wenig warmem Eisessig oder heißer Salpetersäure in den Tiegel abgespült und die Lösung nochmals zur Trockene verdampft. Nunmehr erfolgt das völlige Wegrauchen des Oxins ohne Schwierigkeit wie zuvor. Zum Schluß wird schwach geglüht. Es treten bei dem geschilderten Vorgehen *keinerlei* Verluste durch Flüchtigkeit der Metall-

[1] Um sich von der Vollständigkeit der Fällung zu überzeugen, setzt man zum Filtrat noch 0,5 ccm Oxinreagens und genügend Ammoniak zu und erwärmt auf dem Wasserbad. Es darf kein bleibender Niederschlag entstehen.

oxychinolate auf. Die Methode ist an Sicherheit und Annehmlichkeit der Ausführung der Zerstörung des Oxins mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure überlegen.

Der im Platintiegel geglühte Rückstand von Al_2O_3 und TiO_2 wird mit möglichst wenig Kaliumpyrosulfat (aus $KHSO_4$ p. a. bereitet) aufgeschlossen und die Schmelze nach dem Erkalten in einigen Kubikzentimetern Wasser auf dem Wasserbad gelöst. Allenfalls wird mit 0,1 bis 0,2 ccm Salzsäure angesäuert, wodurch schnelleres Lösen des Schmelzkuchens erzielt wird. Hierauf werden in der Wärme Aluminium und Titan mit Ammoniak ausgefällt und durch ein Platinfilter filtriert. Als Waschflüssigkeit dient 5%ige, schwach ammoniakalische Ammonsulfatlösung. Das Filtrat wird verworfen. Der Niederschlag wird in 1 bis 1,5 ccm 4 n-Schwefelsäure gelöst und die Lösung in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel übergesaugt. Schwefelsäure der gleichen Konzentration wird zum Nachspülen benutzt. Sodann wird in der Kälte mit 1 ccm 5%iger wäßriger Cupferronlösung[1] gefällt. Der ausgeschiedene Niederschlag von Cupferron und Titancupferron wird nach einigem Stehen durch das Platinfilter filtriert und mit je 0,5 ccm einer 0,5%igen Cupferronlösung fünf- bis sechsmal nachgewaschen. Der Tiegel mit Filter und Niederschlag wird erst auf einem Wasserbadaufsatz, dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet und schließlich in einem elektrischen Tiegelofen bei allmählich gesteigerter Temperatur bis etwa 1000° erhitzt. Die Auswaage ist TiO_2. Das beschriebene Verfahren der Trennung von Fe, Al und Ti ist nach Ansicht des Verfassers wegen seiner Sicherheit einer Mikroausführung[2] der Methode von *E. Schwarz-Bergkampf*[3] vorzuziehen, da die bei letzterer einzuhaltenden Bedingungen in der Mikroanalyse nur sehr schwer zu verwirklichen sind. Das TiO_2 enthält zweifellos auch die ganz geringen Mengen (Hundertstel-Prozente) ZrO_2, welche in Silikaten bisweilen aufzutreten pflegen, doch ist eben wegen ihrer Geringfügigkeit eine Trennung wohl nicht möglich. Aus TiO_2 wird Titanoxinat berechnet und diese Menge von der Summe des Aluminium- und Titanoxinatniederschlages abgezogen, woraus sich das Aluminiumoxinat ergibt. Grundsätzlich wäre natürlich im Filtrat des Titancupferrons noch eine direkte Bestimmung des Aluminiums möglich, etwa nach dem Vorgehen von *K. Schoklitsch*[4] durch Zerstören des Cupferrons mit Salpetersäure und Perhydrol und nachfolgende Fällung des Aluminiums als Oxinat.

---

[1] Sowohl das feste Cupferronpräparat als auch die wäßrige Lösung sind wegen der leichten Zersetzlichkeit unter Lichtabschluß im Eisschrank aufzubewahren.

[2] *F. Hecht*: Mikrochemie **12**, 201 (1932).

[3] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **83**, 345 (1931).

[4] *K. Schoklitsch*: Mikrochemie **20**, 251 (1936).

e) Trennung des Mn von Ca und Mg sowie Bestimmung des Mn.

Das früher (unter *a*) erwähnte Filtrat des ersten Aluminium-, Eisen- und Titanoxinatniederschlages wird zur Trockene verdampft und im bedeckten Porzellantiegel mit 2 ccm Königswasser zur Zerstörung der überschüssigen Ammonsalze und Oxydation des Oxins auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird die Glaskugel abgespült und die Lösung zur Trockene verdampft. Nach viermaligem Abrauchen mit Salpetersäure (1 : 1) (zwecks Entfernung der Chloride)[1] wird erst schwach, später stärker geglüht, bis die organische Substanz vertrieben ist. Der meist dunkel gefärbte[2] Glührückstand wird erst mit 0,1 ccm Salzsäure und sodann mit 1,5 bis 2 ccm Wasser aufgenommen (je nach der Menge des Rückstandes) und die Lösung nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad mit kohlensäurefreiem Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht. Inzwischen ist aus einigen Kubikzentimetern kohlensäurefreien Ammoniaks durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in bekannter Weise Schwefelammon bereitet worden. Mit einigen Tropfen davon wird das Mangansulfid ausgefällt, der Tiegel mit Inhalt kurz auf dem Wasserbad erwärmt und der ausgeflockte Niederschlag durch ein Porzellanfilter filtriert. Als Waschflüssigkeit dient auf das Zehnfache verdünntes, frisch bereitetes Schwefelammon. Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel aufgefangen, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Porzellantiegel gesaugt und die Ausfällung des Mangansulfides wiederholt. Das zweite Filtrat wird mit dem ersten vereinigt. Das Mangansulfid wird im Tiegel, in dem sich auch das Filterstäbchen befindet, in einigen Tropfen Salzsäure (1 : 3) gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wird in 0,1 ccm Salzsäure + 1 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung kurz erwärmt und in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt, wo sie mit 0,3 ccm gesättigtem Bromwasser und Ammoniak bis zum deutlichen Geruch des letzteren versetzt wird. Der Tiegel wird mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Wasserbad 10 bis 15 Minuten lang erwärmt. Der Geruch nach Ammoniak muß kräftig bleiben, andernfalls ist noch etwas Ammoniak zuzusetzen. Hierauf wird der oft kaum sichtbare Niederschlag mittels des Platinfilters filtriert und vier- bis fünfmal mit je 0,3 bis 0,5 ccm heißen Wassers gewaschen. Nach dem Vortrocknen des Tiegels samt Filterstäbchen und Niederschlag auf dem Wasserbad wird im elektrischen Ofen bei 1000° geglüht und die Auswaage als Mn_3O_4 betrachtet.

f) Trennung und Bestimmung von Ca und Mg.

Die vereinigten Filtrate vom Mangansulfid werden mit Salzsäure (1 : 3) angesäuert und anfänglich im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad

[1] Schmelzendes $CaCl_2$ würde den Porzellantiegel angreifen.
[2] Durch Oxyde des Mangans.

erwärmt, nach dem Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit 0,2 ccm Salzsäure und 1,5 ccm Wasser aufgenommen, mit 0,3 ccm kalt gesättigter Oxalsäurelösung und dann tropfenweise mit Ammoniak (1 : 10) bis zum schwachen Vorwalten des Geruches versetzt. Bei Anwesenheit von viel Calcium ist entsprechend mehr Oxalsäure anzuwenden. Der Niederschlag wird nach 4 Stunden[1] samt dem Schwefel durch ein Porzellanfilter filtriert. Als Waschflüssigkeit dient eine 0,4%ige Ammonoxalatlösung.[2] Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel aufgefangen. Der Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure (1 : 3) gelöst und die Lösung unter Nachspülen mit warmem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure in einen bei 110° gewichtskonstant getrockneten Filterbecher übergesaugt, in welchem die Oxalatfällung in der Wärme wiederholt wird. Der Niederschlag wird nach 4 Stunden erst mit 0,4%iger Ammonoxalatlösung, sodann zweimal mit je einigen Zehntelkubikzentimetern kalten Wassers gewaschen. Trocknen bei 110° ergibt die Auswaage an Calciumoxalat ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$).

In den vereinigten Filtraten könnte Magnesium eventuell trotz der Anwesenheit von Oxalsäure unmittelbar mittels Oxins[3] bestimmt werden, doch stören die durch die doppelte Fällung zustande gekommenen, nicht unbeträchtlichen Mengen von Ammonoxalat einigermaßen durch ihre Schwerlöslichkeit. Es empfiehlt sich daher, die Lösung zur Trockene zu verdampfen, mit 2 ccm Königswasser abzurauchen und den Rückstand mehrmals mit Wasser zu befeuchten und wieder zur Trockene abzudampfen. Nach dem letzten Abdampfen wird noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad stehen gelassen, damit der Rückstand völlig trocken wird, und dann der Tiegel in einem Trockenschrank allmählich bis 200° erhitzt. Dabei verflüchtigt sich die Oxalsäure, ohne daß Verluste durch Spritzen eintreten. Der Rückstand wird in wenig Tropfen Königswasser im bedeckten Tiegel gelöst, die Lösung nach erfolgter Reaktion eingedampft, 0,2 ccm Salzsäure, $^1/_2$ ccm Wasser und hierauf Ammoniak im leichten Überschuß zugefügt. Nach ganz kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird durch ein Porzellanfilter in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Das Filter hält dabei eventuell vorhandene ganz geringe Spuren von Verunreinigungen (Kieselsäure ?) zurück und die nachfolgende Fällung ergibt einen sehr reinen Magnesiumoxinatniederschlag. Zu diesem Zweck werden (je nach der zu erwartenden Menge Mg) 0,5 bis 1 ccm einer 3%igen alkoholischen Oxinlösung zugefügt, welche haltbarer ist als die 1%ige.

[1] Nach *W. F. Hillebrand*: United States Geological Survey, Bull. 700, S. 141. Washington. 1919.

[2] Die kalt gesättigte (4%ige) Ammonoxalatlösung wird mit Wasser auf das Zehnfache verdünnt.

[3] *R. Strebinger* und *W. Reif*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift, 319 (1929).

Man erwärmt auf dem Wasserbad bis etwa 50°. Sollte sich durch zu starkes Abdunsten von Alkohol Oxin abscheiden, fügt man noch einige Tropfen Ammoniak und 1 ccm Alkohol hinzu. Sehr bald scheidet sich das Magnesiumoxinat in anfänglich stark lichtbrechenden Kriställchen ab. Nach völligem Erkalten der Lösung wird filtriert, wobei zweimal mit 2%iger Ammoniaklösung, einmal mit Alkohol, noch einmal mit dem verdünnten Ammoniak und schließlich ein letztesmal mit Alkohol gewaschen wird. Der Filterbecher mit dem Niederschlag wird im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Die Auswaage ergibt $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2\,H_2O$.

III. Bestimmung von H_2O^-.

Etwa 10—20 mg des Minerals werden in einem Berliner Porzellantiegel von 1 ccm Fassungsvermögen eingewogen. Als Taragefäß dient ein gleich großer Porzellantiegel. Nach zweistündigem Erwärmen im Trockenschrank bei 110° wird der Tiegel mit dem Mineralpulver 5 bis 10 Minuten lang auf dem bekannten Kupferblock auskühlen gelassen und dann in die Waage gebracht. Nach weiteren 10 Minuten wird er auf die Schale der gelüfteten Mikrowaage gestellt und das Taragefäß auf die andere Waagschale gesetzt. Nach abermals 10 Minuten wird gewogen. Die Anwendung eines Exsikkators mit Trockenmittel ist insofern überflüssig, weil die Wasserhaut des Tiegels, sofern ihr Gewicht überhaupt eine Rolle spielt, durch die Wasserhaut des als Gegengewicht dienenden anderen Tiegels kompensiert wird. Die Substanz selbst würde nach dem Herausnehmen aus dem Exsikkator zwar an Gewicht zunehmen, wie dies bei Makro-Feuchtigkeitsbestimmungen von Silikaten beobachtet werden kann, die dabei einen Teil ihres Feuchtigkeitsgehaltes wieder aufnehmen, jedoch schließlich an der Luft ein konstantes Gewicht erreichen, das tiefer als ihr ursprüngliches liegt. Da der Gesamtgehalt an Wasser ohnedies auf direktem Wege bestimmt wird (s. unter IV), und H_2O^+ aus der Differenz des Gesamtwassers und des H_2O^- berechnet wird, ist es für die Analysensumme ohne Einfluß, ob H_2O^- sich auf die lufttrockene oder die mit einem Trockenmittel getrocknete Substanz bezieht. Ist man in der Tat an der Feststellung interessiert, wieviel Feuchtigkeit das Mineralpulver bei Trocknung im Trockenschrank und darauffolgendem Abkühlen im Exsikkator abgibt, so muß man den Tiegel mit der Mineralsubstanz in einem kleinen, verschlossenen Wägegläschen wägen. Selbstverständlich sind in diesem Falle als Tara ein gleich schweres Wägegläschen sowie ein gleicher Porzellantiegel zu verwenden.

Nach der Wägung wird das Trocknen bei 110° während einer weiteren halben bis ganzen Stunde wiederholt und die Wägung in der gleichen Weise wie vorhin ausgeführt. Fast stets ist bei dieser zweiten Wägung Gewichtskonstanz erreicht. Andernfalls wäre neuerlich eine halbe Stunde lang zu trocknen und nochmals zu wägen.

IV. Bestimmung von H_2O^+.

Unter H_2O^+ versteht man bekanntlich das chemisch gebundene Wasser, welches oberhalb 110° bis zu hohen Glühtemperaturen abgegeben wird. Es ist, wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt, aus der Differenz zwischen H_2O^- und dem Gesamtwasser zu ermitteln, so daß die Bestimmung von H_2O^+ eigentlich auf die Bestimmung des Gesamtwassergehaltes zurückgeführt ist. Diese ist bereits in einer früheren Arbeit beschrieben worden.[1]

V. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die zur Bestimmung von H_2O^- verwendete Einwaage wird möglichst quantitativ[2] in einen Platintiegel gebracht und mit $^1/_2$ ccm Salpetersäure und 4 ccm Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird drei- bis viermal mit Salpetersäure abgedampft und dann in 0,25 ccm Salpetersäure + 2 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird durch ein Platinfilter in einen samt einem Porzellanfilterstäbchen bei 450° gewichtskonstant getrockneten Porzellantiegel mit glasierter Unterseite übergesaugt. Als Waschflüssigkeit dient schwach salpetersaures heißes Wasser. In einem Gesamtvolumen von etwa 4 ccm wird unter Erwärmen in einem Aluminiumblock bei einer Temperatur von 70° mit 1 ccm *Biltz*schem Ammonmolybdatreagens[3] gefällt und der bedeckte Tiegel mit Inhalt noch 3 Stunden lang bei dieser Temperatur weiter erwärmt. Nach halbtägigem Stehen wird filtriert und mit der von *Biltz* angegebenen Waschflüssigkeit[4] gewaschen. Der Tiegel mit dem Filterstäbchen wird auf dem Wasserbad oder im Trockenschrank vorgetrocknet und dann im elektrischen Ofen bei 450° erhitzt, bis der Niederschlag bzw. die Niederschlagspuren sich blaugrün gefärbt haben. Die Auswaage wird als $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ betrachtet. Es handelt sich in der Regel nur um einige Hundertstel- bis Zehntelprozente P_2O_5. Infolge des außerordentlich günstigen Faktors des Niederschlages ist besonders genaue Wägung nicht erforderlich. Es genügt unter Umständen, die Wägung vor und nach der Bestimmung auf einer gewöhnlichen analytischen Waage auszuführen, falls diese 0,1 mg einwandfrei anzeigt. Bei 20 mg Einwaage entspricht nämlich 0,1 mg des geglühten $P_2O_5 \cdot 24\,MoO_3$ immerhin 0,02% P_2O_5 im Mineral.

[1] *F. Hecht*: Mikrochimica Acta **1**, 194 (1937).

[2] Ein Verlust von einigen Hunderstelmilligramm würde nicht ins Gewicht fallen, da der P_2O_5-Gehalt der Silikatminerale nur einige Zehntelprozent zu betragen pflegt.

[3] *H. Biltz* und *W. Biltz*: Ausführung quantitativer Analysen, S. 189. Leipzig. 1930.

[4] *H. Biltz* und *W. Biltz*: l. c. — *H. Thurnwald* und *A. A. Benedetti-Pichler*: Mikrochemie **9**, 324 (1931); dieselben: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 41 (1931).

VI. Bestimmung des Gesamtschwefels.

20 mg des Minerals werden in einem Platintiegel eingewogen, mit der 10- bis 15fachen Menge einer Mischung von Na_2CO_3 und $NaNO_3$[1] im Verhältnis 3 : 2 gemischt und im elektrischen Ofen durch allmähliches Steigern der Temperatur bis etwa 800° aufgeschlossen. Der Platintiegel ist während des Aufschlusses mit einem Deckel bedeckt zu halten. Nach dem Erkalten wird die Schmelzmasse auf einem elektrisch geheizten Wasserbad mit 10 bis 15 ccm Wasser ausgelaugt und die Lösung durch ein Platinfilter in einen Berliner Porzellantiegel von 40 ccm Fassungsvermögen (hohe Form) filtriert. Der Rückstand wird fünf- bis sechsmal mit je 0.5—1 ccm 2%iger Sodalösung gewaschen. Die Lösung wird durch vorsichtiges Überleiten von Salzsäuregas angesäuert[2] und dann erst im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad erwärmt, später zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird noch viermal mit je 1.5 ccm Wasser — — 1.5 ccm Salzsäure abgeraucht[3] und schließlich mit 2 bis 3 ccm Salzsäure (1 : 6) aufgenommen und auf dem Wasserbad kurz erwärmt, bis sich das Natriumchlorid aufgelöst hat. Dann wird durch ein Platinfilter in einen Platintiegel filtriert, der vorher zusammen mit einem anderen Platinfilter gewogen worden ist. Als Waschflüssigkeit dient heißes Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure. Das Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingedampft, dann heiß mit 1 ccm siedender 2 n-$BaCl_2$-Lösung gefällt und im bedeckten Tiegel über Nacht stehen gelassen. Meist bildet sich nach einigen Stunden Stehens eine oberflächliche Haut von Bariumsulfat. Am nächsten Tag wird filtriert und mit warmem (nicht heißem) Wasser (viermal mit je 0.5 ccm) gewaschen. Der im Trockenschrank vorgetrocknete Tiegel samt dem Filter wird im elektrischen Ofen bei 800° gewichtskonstant geglüht.

Es ist unbedingt erforderlich, in einigen Blindproben den Sulfatgehalt der Soda-Salpetermischung — der 2%igen Sodalösung, die als Waschwasser dient, zu bestimmen. Die Blindprobe wird natürlich an einem Mehrfachen derjenigen Menge vorgenommen, die bei der Einzelbestimmung in Anwendung kommt. Auch die Salzsäuremenge soll im entsprechenden Verhältnis gewählt werden. Das Eindampfen darf sowohl bei den Blindproben als auch bei den eigentlichen Bestimmungen nur auf einem elektrisch geheizten Wasserbad[4] erfolgen, und zwar in einem Raum, in dem keine Gasflamme brennt, da die längere Verwendung von Gasbrennern die Sulfatbestimmung störend beeinflußt.

---

[1] Es sind nur Reagenzien „mit Garantieschein" zu verwenden!

[2] Vgl. S. 191.

[3] Er soll jedesmal — von der Kieselsäure abgesehen — in Lösung gebracht werden.

[4] *W. Reich-Rohrwig*: Mikrochemie **12**, 189 (1932).

VII. Bestimmung der Alkalien.

Diese Bestimmung erfolgt im wesentlichen nach den Angaben von *R. Dworzak* und *A. Friedrich-Liebenberg*.[1] In einem Platintiegel werden 20 mg des Minerals eingewogen und in bekannter Weise mit 0.2 ccm Schwefelsäure und 4 ccm Flußsäure abgeraucht. (Wiederholung des Abrauchens mit 1 ccm Flußsäure.) Nach dem Abrauchen der Schwefelsäure wird der Rückstand in 2 ccm heißem Wasser gelöst und durch ein Platinfilter in eine Platinschale von 8 ccm Durchmesser filtriert. In dieser sind vorher 0.15 g CaO, das durch Glühen von Merckschem „Calcium carbonicum praecipitatum p. a." nach *Lawrence-Smith* im elektrischen Ofen frisch hergestellt worden ist, mit 10 ccm Wasser zur Kalkmilch angerührt worden. Diese Kalkmilch plus dem Filtrat wird nun auf dem Wasserbad auf ein Drittel oder Viertel des ursprünglichen Flüssigkeitsvolumens eingedampft. Sodann wird die Lösung durch ein Platinfilter in einen Platintiegel von 25 ccm Fassungsraum abfiltriert und der unlösliche Rückstand gründlich unter Aufwirbeln mit heißem Wasser gewaschen. Mit einer Ammoncarbonatlösung, die aus festem Ammoncarbonat in einem Platintiegel frisch bereitet worden ist, wird nunmehr das Calcium ausgefällt, wobei der Tiegel mit dem zugehörigen Platindeckel bedeckt und auf dem Wasserbad bis zum beginnenden Entweichen von Kohlensäure erwärmt wird. Nach dem Absitzen wird vom Calciumcarbonat durch ein Platinfilter in einen anderen Platintiegel desselben Fassungsvermögens abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die Lösung wird im bedeckten Tiegel bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung erwärmt, dann eingedampft und, nachdem der Tiegel mit einem Platindeckel derart bedeckt worden ist, daß ein ganz kleiner Spalt zum Entweichen der Ammonsalze übrig bleibt, raucht man diese mit fächelnder Flamme sehr vorsichtig ab. Der Platindeckel wird mit heißem Wasser abgespritzt und die wäßrige Lösung im Tiegel mit 0.05 ccm Ammoniak und 1 ccm frisch bereiteter,[2] kalt gesättigter Ammonoxalatlösung versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden wird die Lösung durch ein Platinfilter in einen anderen Platintiegel filtriert und mehrmals mit kalter 1%iger Ammonoxalatlösung gewaschen. Die Lösung wird nun eingedampft und der Rückstand in dem mit einem Deckel bedeckten Tiegel wie vorher durch schwaches Erhitzen von den Ammonsalzen befreit. Der Rückstand wird in 2 ccm kaltem Wasser gelöst und die Lösung durch ein Platinfilter in einen der früher beschriebenen, jedoch nicht gewogenen Mikro-Platintiegel übergesaugt, wobei mehrmals mit kaltem Wasser nachgespült wird. Die Lösung wird hierauf nach Zusatz von 0.1 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft und die Schwefelsäure mit fächelnder Flamme oder im Aluminiumblock abgeraucht, worauf der Tiegel im elektrischen Ofen bei 700° eine halbe Stunde lang geglüht wird.

[1] *A. Friedrich-Liebenberg:* Mikrochimica Acta 1, 168 (1937).

[2] Dies hat in einem Platintiegel zu erfolgen.

Nach dem Erkalten wird der Rückstand in 2 ccm kaltem Wasser gelöst, die Lösung durch ein Platinfilter in einen gewogenen Mikro-Platintiegel übergesaugt und dort auf dem Wasserbad eingedampft. Sodann wird im elektrischen Ofen bei 700° bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Auswaage ergibt die Summe von Natriumsulfat und Kaliumsulfat.

Die gewogenen Sulfate werden in heißem Wasser gelöst und in einen bei 110° samt Porzellanfilter auf der gewöhnlichen analytischen Waage gewogenen Porzellantiegel (mit glasierter Unterfläche) übergesaugt. Die Lösung wird im Tiegel auf ein Volumen von etwa 1 ccm eingedampft. Für Silikate mit relativ sehr hohem Alkaligehalt (mehr als 10 bis 12%) muß ein Tiegel gewählt werden, der mehr als 25 ccm faßt. Man nimmt zunächst an, daß alles Alkalisulfat ausschließlich Natriumsulfat wäre, und setzt für 1 mg derart berechnetes Natrium 12 ccm des Magnesium-uranylacetatreagens[1] zu. Allmählich bildet sich ein Niederschlag, welcher im bedeckten Tiegel über Nacht an einem dunklen Ort stehen gelassen wird. Am nächsten Tag wird durch das Porzellanfilter filtriert und zweimal mit je $^1/_2$ ccm Reagens, hierauf viermal mit je $^1/_2$ ccm Alkohol gewaschen. Tiegel und Filter werden im Trockenschrank eine Stunde lang bei 110° getrocknet und auf der „Makrowaage" gewogen. Das mit 0,015 multiplizierte Gewicht des Niederschlages ergibt in erster Annäherung Natrium (nicht Na_2O!). Der Niederschlag wird nunmehr in Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbad gelöst und unter Nachspülen mit verdünnter Salzsäure in einen auf der Mikrowaage gewogenen[2] Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt. Die Lösung wird in dem Filterbecher bis zur Trockene verdampft[3] und der Rückstand in $^1/_2$ bis 1 ccm heißem Wasser gelöst. Nach kurzem Auskühlen wird mit der aus der „Makrowägung" des rohen Niederschlages zu berechnenden Reagensmenge gefällt, indem für 1 mg Natrium 12 ccm Reagens angewendet werden. Man kann demnach nicht mehr als 0,5 mg Natrium im Filterbecher bestimmen. Größere Mengen müssen in einem Porzellantiegel mit Porzellanfilterstäbchen gefällt und gewogen werden. Nunmehr wird wie beim erstenmal über Nacht stehen gelassen, filtriert und auf der Mikrowaage gewogen. Die Auswaage ergibt, mit 0,015 multipliziert, den endgültigen Natriumwert. Aus diesem und der Sulfatsumme beider Alkalien läßt sich leicht Kalium berechnen. Allerdings sind die verunreinigenden Kalium- und Natriummengen, die in einer großen Einwaage des Calciumcarbonats in der von *R. Dworzak* und *A. Friedrich-Liebenberg*[4] angegebenen Weise bestimmt werden müssen, in Abzug zu bringen.

---

[1] *R. Dworzak* und *A. Friedrich-Liebenberg*: l. c.

[2] Bei dieser Wägung ist wegen des günstigen Umrechnungsfaktors des Niederschlages für Natrium keine besondere Genauigkeit nötig.

[3] *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 159 (1933). — *R. Dworzak* und *A. Friedrich-Liebenberg*: l. c., S. 183.

[4] l. c., S. 176, 177.

VIII. Die Bestimmung des FeO-Gehaltes.

Der Aufschluß der in einem Platintiegel befindlichen Probe erfolgt mit Flußsäure und Schwefelsäure in einem Bleitopf, der in einem Paraffinbad ruht. Der Topf besitzt einen abhebbaren Deckel aus Blei, doch braucht dieser vor und nach dem Aufschluß nicht gelüftet zu werden, wenn man einen Platintiegel verwendet, dessen Durchmesser eng genug ist, daß der Tiegel durch die zentrale, kreisrunde Öffnung des Deckels mittels einer Pinzette[1] in ein Tondreieck mit senkrecht nach unten gebogenen Füßen gestellt werden kann. An dem einen Rand des Deckels ist ein Tubus angebracht, durch welchen Kohlensäure eingeleitet werden kann. Über das zentrale Loch des Bleideckels ist zweckmäßig ein umgekehrter, abgeschnittener Trichter aus Hartgummi zu setzen. Diese für die Makroanalyse gebräuchliche Apparatur eignet sich auch für die Mikrobestimmung des FeO.

Der Vorgang ist folgender: Man wägt 20 mg des nicht allzu fein gepulverten[2] Minerals in den erwähnten Platintiegel von etwa 20 ccm Fassungsraum ein, bringt 5 ccm Schwefelsäure (1 : 1) und 5 ccm Flußsäure hinzu und setzt den Tiegel augenblicklich in den bereits mit Hilfe des Paraffinbades erwärmten Bleitopf auf das Tondreieck. Selbstverständlich ist vorher durch längeres Einleiten von Kohlensäure die Luft vertrieben worden. Die Kohlensäure muß luftfrei sein, d. h. entweder aus einem der bekannten Kippschen Apparate für die Darstellung luftfreier Kohlensäure stammen oder aber, wenn eine Stahlbombe benutzt wird, ein mit metallischem Kupfer gefülltes, dunkelrot glühendes Quarzrohr passieren, bevor sie in den Bleitopf eintritt. Nach $^1/_2$ Stunde Erhitzen und darauffolgendem Abkühlen kann man zur Titration schreiten. Zu diesem Zweck hat man in einen Berliner Porzellantiegel von ungefähr 50 ccm Rauminhalt 1 ccm Schwefelsäure (1 : 1), 5 ccm gesättigte Borsäurelösung und 5 ccm knapp vor der Bestimmung luftfrei gekochtes Wasser gebracht. Sodann wird zur Flüssigkeit im Porzellantiegel aus einer Mikrobürette soviel frisch bereitete 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung[3] zutropfen gelassen, daß eine ganz blasse Rosafärbung erreicht ist. Nun wird der Platintiegel mit der Pinzette aus dem Bleitopf herausgenommen, sein Inhalt rasch in den Porzellantiegel gegossen, wobei mit luftfrei gekochtem Wasser nachgespült wird, und sofort mit der 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung auf Blaßrosa titriert. Die Titration ist beendet, sobald dieser Farbton einige Sekunden lang bestehen bleibt. Man kann auch in einer oder besser zwei Blind-

[1] Diese Pinzette muß mit Platinspitzen versehen sein.

[2] Durch allzu feines Pulvern kann Oxydation des Ferroeisens eintreten.

[3] Die 0,01 n-$KMnO_4$-Lösung ist nicht sehr lange haltbar. Sie wird vor Gebrauch durch Verdünnen von 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung mit doppelt (davon einmal über Permanganat) destilliertem Wasser auf das Zehnfache hergestellt.

bestimmungen, bei denen kein Mineral zugesetzt wird, die aber ansonst genau wie die eigentliche Bestimmung ausgeführt werden, auf Blaßrosa titrieren und den dabei festgestellten Permanganatverbrauch bei der eigentlichen Bestimmung in Abzug bringen, ohne vor der Bestimmung Permanganat bis zur Blaßrosafärbung zuzusetzen. Selbstverständlich unterliegt die Mikromethode auch allen Fehlerquellen, die die Makrobestimmung stören können:[1] Oxydation der Probe durch zu feines Pulvern, Anwesenheit von Sulfiden, organischen Substanzen oder höheren Manganoxyden.

Nach einer ähnlichen Methode hat *O. Hackl*[2] den Nachweis von Eisenoxydul in Silikaten geführt.

IX. Bestimmung der Kohlensäure.

Diese wird in der von *W. Reich-Rohrwig*[3] angegebenen Weise mit Hilfe der dort beschriebenen Apparatur an einer Einwaage von etwa 20 mg ausgeführt.

X. Bemerkung über die Bestimmung des sogenannten „Glühverlustes".

Die Bestimmung des „Glühverlustes" bei 1000 bis 1100° ist zwecklos, weil dieser aus folgenden Komponenten resultiert: einerseits Abgabe des gesamten Wassers und der Kohlensäure, allenfalls auch eines kleinen Teiles der Alkalien (z. B. als Sulfate), ferner vermutlich teilweise Flüchtigkeit des Schwefels als Schwefelsäureanhydrid, anderseits Gewichtszunahme durch Oxydation von Ferroeisen und Mangan, die aber niemals vollständig verläuft, allenfalls auch durch Oxydation von Sulfidschwefel zu Sulfatschwefel, soweit keine Verflüchtigung eintritt.

C. Analysen.

In nachfolgender Übersicht sind unter a und b die bereits in der Einleitung erwähnten Mikroanalysen von Gesteinen, welche von Dr. *E. Kroupa* ausgeführt wurden, eingetragen. Außerdem sind unter c bis e die der ebenfalls zitierten Veröffentlichung von Professor *Arthur Holmes*[4] zugrundeliegenden früheren Mikroanalysen des Verfassers angeführt.

Außer den nachstehend angeführten Analysen wurden noch Mikroanalysen eines Silikates ausgeführt, von dem zuverlässige Makroanalysen vorlagen. Über diese sowie über Spezialmethoden für die Bestimmung der Kieselsäure wird in kurzer Zeit berichtet werden.

---

[1] Nach *E. Dittler*, Gesteinsanalytisches Praktikum. Berlin und Leipzig. 1933.

[2] *O. Hackl:* Mikrochemie **21**, 224 (1937).

[3] *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 315 (1933).

[4] *A. Holmes*: Mineralogical Magazine **24**, 408 (1936).

	a	b	c	d	e
	in %				
SiO_2	74,75	59,57	79,99	79,68	86,35
Al_2O_3	11,25	11,11	7,13	8,02	5,27
Fe_2O_3	0,96	0,87	0,44	0,26	0,03
FeO	0,47	0,60	0,38	0,49	0,19
MgO	0,84	1,09	0,15	0,11	0,87
CaO	2,83	10,86	0,54	0,35	0,64
Na_2O	2,39	3,78	0,99	0,80	0,49
K_2O	4,60	3,09	5,53	5,76	3,32
H_2O+	0,94	1,10	2,71	2,28	2,43
H_2O-	0,12	0,29	1,47	1,16	0,25
CO_2	—	6,84	—	—	0,13
TiO_2	0,61	0,48	0,78	0,14	0,09
P_2O_5	0,06	Spur	0,13	0,12	—
S	0,03	0,14	0,87[1]	1,13[1]	—[1]
MnO	0,26	0,26	0,48	0,17	0,14
Summe	100,11	100,08	101,59	100,47	100,20

Fundorte: a Newmains Dike, bei Dumfries, Schottland;
b Kircubbin, Ards Peninsula, Co. Down, Nordirland;
c Kigoma, Bufumbira, Südwest-Uganda, Afrika;
d Kigezi, Bufumbira, Südwest-Uganda, Afrika;
e Katunga, West-Ankola, Uganda, Afrika.

Der Kieselsäuregehalt der Probe a wurde nach der sogenannten „Natriummetaphosphatmethode" nach *K. Schoklitsch*[2] bestimmt, über deren Nachprüfung demnächst berichtet werden wird.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode angegeben, die es ermöglicht, in acht gesonderten Einwaagen von je 10—20 mg eines Silikatminerals oder Silikatgesteins mikroanalytisch die 15 wichtigsten Bestandteile zu bestimmen. Mit diesen einzelnen Einwaagen sind folgende Bestimmungen ausführbar: 1. SiO_2; 2. Al_2O_3, Gesamteisen, CaO, MgO, TiO_2, MnO; 3. H_2O (— 110°) und P_2O_5; 4. H_2O (+ 110°); 5. Gesamtschwefel; 6. Na_2O und K_2O; 7. FeO; 8. CO_2. Eine Bestimmung des „Glühverlustes" ist zwecklos, da dieser sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt, welche größtenteils nicht zahlenmäßig eindeutig definierbar sind.

Diese Methode, die sich an frühere Arbeiten des Verfassers anlehnt, wurde in einigen Fällen, in denen nur sehr wenig Analysenmaterial rein gewonnen werden konnte, mit Erfolg angewendet. Die Analysen waren von mineralogischem Wert.

[1] Diese Zahl bedeutet SO_3!

[2] *K. Schoklitsch*: Mikrochemie **18**, 144 (1935).

Summary.

A method is given which affords a possibility of determining 15 of the most important constituents of a silicate mineral or a silicate rock, by microanalysis of eight separate samples of the same substance, weighing 10-20 mgs. each. The following determinations can be carried out in each of these samples: 1. SiO_2; 2. Al_2O_3, total iron, CaO, MgO, TiO_2, MnO; 3. H_2O (-110^0) and P_2O_5; 4. H_2O ($+110^0$); 5. total sulphur; 6. Na_2O and K_2O; 7. FeO; 8. CO_2. A determination of "loss by ignition" is useless as this loss results from several components which, for the most part, cannot be defined by unequivocal figures.

This method based on previous work of the author was successfully used in several cases in which very little analytical material only could be collected in pure form. The analyses were valuable for mineralogical purposes.

Résumé.

L'auteur décrit une méthode, qui permet le dosage microchimique des 15 composants essentiels d'un minéral-silicate dans huit prises d'essai différentes, chacune de 10-20 mg. Dans chaque prise d'essai les dosages suivants sont possibles: 1^0 SiO_2; 2^0 Al_2O_3, fer total, CaO, MgO, TiO_2, MnO; 3^0 H_2O (-110^0) et P_2O_5; 4^0 H_2O ($+110^0$); 5^0 soufre total; 6^0 Na_2O et K_2O; 7^0 FeO; 8^0 CO_2. Un dosage de la „perte au rouge" n'a point de sens, celle-ci ayant plusieurs constituants, qu'on ne peut définir exactement.

Cette méthode, qui s'appuie sur les travaux antérieurs de l'auteur, fut employée avec de bons résultats en plusieurs cas, où l'auteur n'eut que très peu de matériaux à sa disposition. Ces analyses sont aussi de valeur pour la minéralogie.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky*.

Einige Laboratoriumsbehelfe für analytische Arbeiten.

Von

F. v. Viditz.

(Eingegangen am 26. Juli 1937.)

Der „Niveauregelungsheber".

Es kommt nicht selten vor, daß man an Stelle der üblichen Wasserbäder, die aus Metall hergestellt sind, ein durchsichtiges Gefäß oder ein Gefäß anderer Form (Bechergläser usw.) zu verwenden wünscht. Dabei ergeben sich dann immer Schwierigkeiten hinsichtlich der Niveauregulierung der Heizflüssigkeit.

Der spezielle Anlaß zur Ausbildung eines neuen Gerätes, das in einfacher Weise an Gefäßen beliebiger Form angebracht werden kann und sowohl die Niveauregulierung als auch in bequemer Weise die Entleerung des Gefäßes ermöglicht, war die Konstruktion einer neuen Apparatur für die Mikroacetylbestimmung.[1]

Das als *Niveauregelungsheber* (Abb. 1) bezeichnete Gerät wird an dem erweiterten Teil U mit Hilfe einer Klammer an einem Stativ befestigt und das Kommunikationsrohr K in das Gefäß, in dem das Niveau zu regulieren ist, eingetaucht. Man klemmt nun den unteren bei A angebrachten Schlauch mit dem Finger ab und saugt bei S_1 so lange an, bis das Kommunikationsrohr und ein Teil des Überlaufraumes U mit Wasser gefüllt sind. Läßt man nun beide Schläuche offen, so stellt sich das Niveau in B und U auf die gleiche Höhe ein. Setzt man in B Flüssigkeit zu oder war von Anfang an genug vorhanden, so überschreitet das Niveau das obere Ende des Überlaufrohres UR und das Niveau stellt sich — durch Abfließen bei UR — auf die Höhe des Regulierungsniveaus RN ein.

Um das im siedenden Wasserbad verdampfende Wasser in B zu ersetzen, könnte man bei B ständig einen mäßigen Strom Leitungswasser zufließen lassen, was aber thermisch sehr ungünstig wäre. Deshalb wurde der Wasserzufluß Z, — der mit der Wasserleitung in Verbindung gesetzt wird, — an dem Überlaufraum selbst angebracht. Das überschüssige

[1] *F. v. Viditz*: Mikrochim. Acta **1**, 326 (1937).

Wasser fließt also bei UR gleich wieder ab und es gelangt nur soviel Frischwasser nach B, wie dort verdampft.

Bei G wurde ein Gummistopfen angebracht, damit das Gerät nicht zu steif wird und damit das Kommunikationsrohr gedreht werden kann.

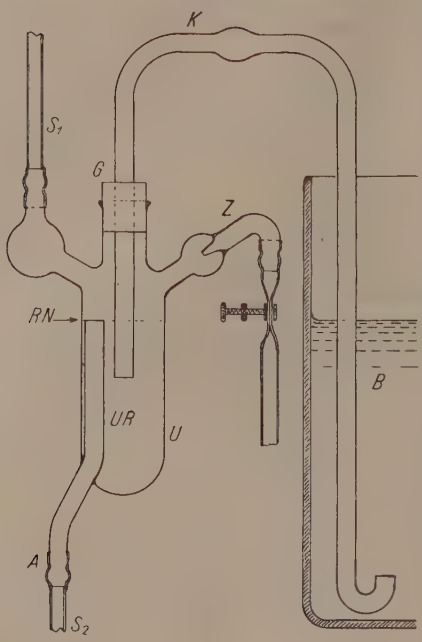


Abb. 1.

Will man das Gerät zur Entleerung von B verwenden, so klemmt man den Schlauch S_2 ab, saugt bei S_1 ein wenig an, schließt S_1 mit einem Quetschhahn und öffnet bei S_2. (Um das Gerät für beide Funktionen — zur Niveauregulierung und zum Entleeren des Gefäßes — bequem benützen zu können, bringt man bei S_1 am besten einen Quetschhahn mit Feststellung an.) Dann wird — genügende Länge von S_2 vorausgesetzt — das Gefäß selbsttätig bis an das Ende des Kommunikationsrohres leergesaugt.

Zwei Modelle des hier abgebildeten Apparates und ein ganz aus Glas hergestelltes Modell haben sich bei monatelanger Benützung vorzüglich bewährt, vor allem die Niveauregulierung ausnahmslos störungsfrei besorgt, so daß z. B. bei der Mikroacetylbestimmung eine Wartung der Apparate während der Verseifung völlig entfiel. Überdies ist durch dieses Gerät das Entfernen des heißen Wassers und Ersetzen durch kaltes sehr vereinfacht worden.

Die „Limitspritzflasche".

Bei vielen Analysen, bei denen ein Gefäß nachzuspülen oder ein Niederschlag auszuwaschen ist usw., kommt es darauf an, daß ein gewisses Volumen Spülflüssigkeit nicht überschritten wird. Wie jeder Analytiker weiß, geschieht dies aber sehr leicht, oft gerade dann, wenn man besonders sorgfältig arbeiten will.

Um dies automatisch unmöglich zu machen, wurde die abgebildete „*Limitspritzflasche*" (Abb. 2) konstruiert. Das verschiebbare Spritzrohr gestattet, das anzuwendende Spülvolumen vorher festzulegen: Es kann nur jenes Volumen ausgeblasen werden, das durch die Eintauchtiefe des

Spritzrohres gegeben ist und eben vorher eingestellt wird. Um eine bessere Volumsablesung zu ermöglichen, wurde der Limitspritzflasche eine mensurähnliche Gestalt mit Ringteilung gegeben.

Falls die Spülflüssigkeit vor der Kohlensäure der Atemluft geschützt werden muß, wird die Limitspritzflasche mit einem kleinen langwegigen Natronkalkrohr versehen. Die Spitze des Gerätes wird bei Nichtgebrauch mit einem Gummischlauch mit Glasstab verschlossen.

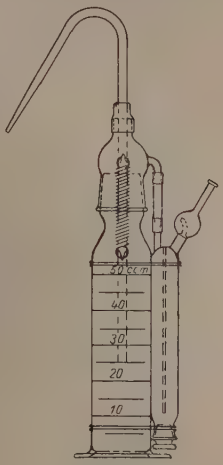


Abb. 2.

Das „Westentaschen-Natronkalkrohr".

Bei vielen chemischen Arbeiten macht sich der CO_2-Gehalt der Atemluft störend bemerkbar, z. B. bei acidimetrischen Titrationen, Auffüllen von CO_2-freier Lauge auf ein bestimmtes Volumen, Leitfähigkeitsmessungen, p_H-Messungen usw.

Zur Behebung dieser Schwierigkeit dient das abgebildete „*Westentaschen-Natronkalkrohr*" (Abb. 3). Es wird mit einer Klammer — ähnlich einer Bleistiftklammer — in der oberen Tasche des Laboratoriumsmantels angebracht. Der eine Schlauch mit Mundstück dient zum Blasen, der andere kann an das Gerät, in das CO_2-freie Luft einzublasen ist, z. B. eine Spritzflasche, angeschlossen werden. Die Füllung erfolgt mit Natronkalk, der stark angefeuchtet wird, damit kein Verstäuben eintritt. Selbstverständlich wird eine Watteschicht in das Natronkalkrohr eingebracht.

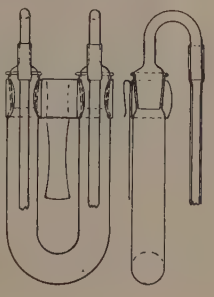


Abb. 3.

Ein neues Indikatorfläschchen mit Lichtschutzbüchse.

Die meist in Gebrauch befindlichen Fläschchen für Indikatoren weisen vielerlei Nachteile auf:

1. Die Tropfengröße ist von einem zum anderen Fläschchen verschieden, oft auch bei ein und demselben nicht hinreichend konstant.

2. Die Verwendung von Innenschliffen ist ungünstig, weil Glas an Schliffstellen anomale Alkalitätseigenschaften aufweist. Bei alkaliempfindlichen Indikatoren ist diese Eigenschaft der Schliffstellen unmittelbar erkennbar.

3. Viele Indikatoren sind lichtempfindlich. Manche, z. B. der Neutralrot-Methylenblau-Indikator nach *Kolthoff* (vgl. *I. M. Kolthoff*: Maßanalyse, II. Teil) so sehr, daß selbst braune Fläschchen keinen hinreichenden Schutz bieten.

Das neue *Indikatorfläschchen* (Abb. 4) hat daher

a) eine normierte Spitze, wodurch gleiche Tropfengröße gewährleistet ist (langsam zutropfen!);

b) das Fläschchen ist mit *Außen*schliff und Schliff*kappe* versehen. Die eventuell mit dem Schliff in Berührung gekommenen Teile des Indikators fließen daher nach außen ab;

c) die Spitze reicht nicht bis zum Boden, weil die Indikatoren sehr häufig kleine Mengen unlöslicher Bestandteile absetzen.

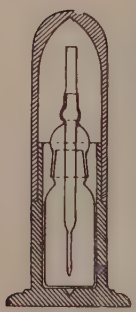


Abb. 4.

Selbstverständlich ist das Fläschchen aus Jenaer Geräteglas hergestellt, um Glasalkalieinflüsse nach Möglichkeit herabzusetzen. (Neue Fläschchen sind mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zu behandeln.)

Da man erfahrungsgemäß häufig vergißt, den Indikator nach Verwendung ins Dunkle zu stellen, er aber dem Licht möglichst wenig ausgesetzt werden soll, wurden hölzerne Lichtschutzbüchsen angefertigt. Bei Gebrauch des Indikators — also bei abgenommenem Oberteil — ist der Indikator gegen Lichteinwirkung immer noch weitgehend geschützt, da der untere Teil der Holzbüchse entsprechend tief ausgeführt ist. Das Verschließen der Holzbüchse nach Gebrauch des Indikators wird nach meiner Erfahrung selten vergessen.

Die beschriebenen Apparate werden von der Firma Paul Haack, Wien IX, hergestellt; soweit sie wesentliche Neuerungen aufweisen, wurden Schutzrecht angemeldet.

Zusammenfassung.

1. Um Gefäße verschiedener Form (Bechergläser usw.) als automatisch regulierte Wasserbäder benützen zu können, wird ein einfaches Zusatzgerät angegeben, das die Niveauregulierung automatisch besorgt.

2. Eine Spritzflasche, die automatisch die Überschreitung eines vorgeschriebenen Spülvolumens verhindert, wird angegeben.

3. Ein in der Laboratoriumsmanteltasche angebrachtes Natronkalkrohr, das zum Schutz CO_2-empfindlicher Lösungen in Spritzflaschen usw. gegen die Kohlensäure der Atemluft dient, wird empfohlen.

4. Ein Fläschchen für Indikatoren, das Veränderungen des Indikators durch Glasalkali und durch Licht möglichst vermeidet und vor allem die Entnahme von Tropfen normalisierter Größe gestattet, wird angegeben.

Summary.

1. A simple additional apparatus by means of which the level of a liquid is regulated automatically, is described. With the help of this apparatus, vessels of various shapes (beakers, etc.) can be used as automatically regulated water baths.

2. A wash-bottle is described which contains an automatic inhibiting device. Thus, a prescribed volume of wash-liquid cannot be exceeded.

3. A soda lime tube is recommended for protecting solutions sensitive to carbon dioxyde, and contained in wash-bottles, etc., against the carbon dioxyde

of expiratory air. When used, the soda lime tube is placed in the pocket of the laboratory coat.

4. A bottle to contain indicators is described. By the use of this bottle, such alterations of the indicator as are due to the alkali content of glass and to light, are avoided as far as possible, and, above all, drops of standard size can be delivered.

Résumé.

L'auteur indique:

1⁰ Un instrument auxiliaire très simple, réglant automatiquement le niveau et permettant d'employer des vases de forme différente (gobelets, etc.) comme bains-marie à régulation automatique.

2⁰ Une pissette, permettant de régler automatiquement la quantité de liquide, qu'on veut verser.

3⁰ Un tube de chaux sodée, qu'on peut fixer à la poche du manteau de laboratoire, servant à protéger des solutions sensibles au CO_2 dans les pissettes etc. de l'acide carbonique de l'haleine.

4⁰ Un flacon pour indicateurs, évitant autant que possible une altération des indicateurs par l'influence de l'alcali du verre et de la lumière et permettant surtout de normaliser la grandeur des gouttes.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky.*

Eine neue Probe auf Verdorbenheit von Fetten.

Von

O. Frehden.

(Eingegangen am 27. Juli 1937.)

Neuere Arbeiten haben weitgehende Aufklärung über den Mechanismus des Verderbens der Fette und Öle, sowie über die verschiedenen, beim Ranzigwerden entstehenden Stoffe gebracht.

Charakteristisch für ranzige Fette sind die in wechselnder Menge darin enthaltenen Peroxyde, Aldehyde und Oxyfettsäuren. Der Gehalt an freien Fettsäuren und Ketonen scheint dagegen kein wesentliches Merkmal der Ranzigkeit zu bilden; denn völlig einwandfreie Fette ohne die geringste Spur sinnlich wahrnehmbarer Verdorbenheit können wechselnde Mengen an freien Fettsäuren und Ketonen enthalten. Die früher übliche Feststellung des Gehaltes an freien Fettsäuren scheint daher ebensowenig geeignet zur Bestimmung der Ranzigkeit wie der Nachweis von Ketonen,[1] was auch besonders für letztere von *P. Fortner* und *A. Rotsch* sowie von *J. Pritzker* und *R. Jungkunz*[2] in sehr schönen Arbeiten bewiesen wurde.

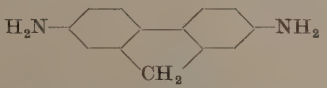
Es hat sich aber auch gezeigt, daß die Mengen der oben als charakteristisch für die Verdorbenheit angeführten Stoffe in einer scheinbar völlig unabhängigen Weise von dem sogenannten Grade der Ranzigkeit, einer auf dem Geschmacks- und Geruchsempfinden beruhenden und daher sehr subjektiven Größe, schwanken können. Zur Bestimmung der Ranzigkeit dürfte es daher weit zweckmäßiger sein, durch einfache Reaktionen mehrere der typischen Zersetzungsprodukte rasch festzustellen, als ein einziges davon mengenmäßig zu erfassen.

Für eine solche rasche Kennzeichnung der Ranzigkeit sollen im nachfolgenden drei Tüpfelreaktionen empfohlen werden.

Zur schnellen Erkennung von Peroxyden in Fetten und Ölen konnte ein sehr einfacher Nachweis ausgearbeitet werden. Im 2,7-Diaminofluoren

[1] *K. Täufel* und *H. Thaler*: Chemiker-Ztg. 1932, S. 265.

[2] *P. Fortner* und *A. Rotsch*: Chemiker-Ztg. 1933, S. 714. — *J. Pritzker* und *P. Jungkunz*: Chemiker-Ztg. 1933, S. 895.



wurde von *J. Schmidt* und *W. Hinderer*[1] ein ausgezeichnetes Reagens auf Oxydationsmittel gefunden. Dieselben Forscher haben auch seine besondere Eignung zur Identifizierung von Blutspuren erkannt, die mit dem Reagens und etwas Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht sofort das tiefblaue chinoide Umwandlungsprodukt des Farbstoffes liefern. Während der Nachweis von Blutspuren auf Tüpfelpapier statt im Reagensglas oder auf einer Tüpfelplatte ausgeführt nicht befriedigen konnte, da sich Wasserstoffsuperoxyd in Berührung mit Zellulose auch schon rasch zersetzt, dadurch Peroxydase vorgetäuscht und der Blutnachweis unsicher gemacht wird, bildet dieser Umstand für die Prüfung auf Peroxyde kein Hindernis.

Ausführung: Man bringt einen Tropfen der hellbraunen Reagenslösung, die durch Auflösen von 2,7-Diaminofluoren in Eisessig und Zufügen von ein wenig kristallisiertem Hämin erhalten wird, auf ein Tüpfelpapier und dazu etwas von dem auf Peroxydgehalt zu prüfenden Stoff. Je nach dem Gehalt der Probe an Peroxyden färbt sich der Reaktionsfleck nach kurzer Zeit mehr oder weniger intensiv blau.

Bei der Prüfung von Fetten kann man diese entweder direkt mit einem Glasstab auf dem Tüpfelfleck verreiben oder besser vorher mit peroxydfreiem Äther oder Petroläther eine gesättigte Lösung bereiten. Im Falle der Ranzigkeit tritt die schon erwähnte Farbreaktion ein. Meist zeigt der blaue Reaktionsfleck im Innern eine grüne bis blaugrüne Färbung, die als Mischfarbe zwischen dem blauen Oxydationsprodukt des Reagens und seinen gelben bis rotbraunen Kondensationsprodukten mit den Aldehyden aufzufassen sein dürfte.

Reagens: 100 mg 2,7-Diaminofluoren und 5 mg Hämin in 5 ccm Eisessig. Das Reagens ist wenig haltbar und soll stets frisch bereitet werden. An Stelle des 2,7-Diaminofluorens kann auch Benzidin verwendet werden, doch ist dieses weniger empfindlich.

Als zweite äußerst einfache Reaktion ist eine von *K. Täufel*[1] zuerst beschriebene Modifikation der *Kreis*schen Reaktion auf Epihydrinaldehyd zu empfehlen. Es muß aber betont werden, daß keinerlei Proportionalität zwischen dem Grade des Verdorbenseins und der Farbtiefe der *Kreis*schen Reaktion besteht.

Ausführung: Das Fett und eine gleiche Menge konzentrierter Salzsäure werden in einen Mikrotiegel hoher Form gebracht und durch Rühren gründlich vermischt. Man bedeckt dann den Tiegel mit einer Scheibe aus Filtrierpapier, die man mit einer 0,1%igen alkoholischen Lösung von

[1] *J. Schmidt* und *W. Hinderer*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 87 (1932).

Phloroglucin und mit einigen Tropfen 20%iger Salzsäure betupft hat. Bei Vorhandensein von Epihydrinaldehyd tritt infolge von Phloroglucidbildung sofort deutliche Rotfärbung ein. Manchmal ist es zur Ausführung der Reaktion vorteilhaft, den Tiegel gelinde (bis 40°) zu erwärmen.

Reagenzien: 0,1%ige Lösung von Phloroglucin in Alkohol.
20%ige Salzsäure.

Die dritte Reaktion, die zur Kennzeichnung der Ranzigkeit empfohlen werden soll, erlaubt es, die gebildeten Oxysäuren nachzuweisen und kann auf Grund ihrer besonderen Einfachheit auch als Tüpfelreaktion ausgeführt werden. Es ist der von *J. Stamm* herrührende Nachweis mit sym. Diphenylcarbacid in seiner Verbesserung von *St. Korpácsy*.[2]

Ausführung: Sym. Diphenylcarbacid wird in Tetrachloräthan gelöst, 1 Tropfen auf ein Tüpfelpapier gebracht und etwas von der Fettlösung zugefügt. Rotfärbung zeigt einen Gehalt von Oxyfettsäuren an.

Reagens: 0,5 g sym. Diphenylcarbacid in 100 ccm Tetrachloräthan gelöst, erhitzt und filtriert.

Es wurden zahlreiche Fette und Öle verschiedenster Herkunft in der angeführten Weise geprüft. Talg, Knochenfett, Baumwollsamenöl, Cocosfett, Palmöl, Maisöl, Schweinefett, Butter, ihre Mischungen, sowie mit solchen Fetten hergestellte Salben konnten mit Hilfe dieser Reaktionen rasch auf ihren jeweiligen Zustand untersucht werden.

Bei positivem Ausfall von allen drei angeführten Reaktionen scheint sich das Ergebnis mit dem sinnlich wahrnehmbaren Befund der Ranzigkeit immer zu decken. Fette, für die zwei der beschriebenen Proben positiven Ausfall zeigen, werden in ihrer Qualität als zweifelhaft bezeichnet werden müssen.

Will man sich zum Nachweis der Verdorbenheit auf eine einzige Reaktion beschränken, so dürfte für diesen Zweck die Peroxydreaktion am geeignetsten sein, da bei ihrem positiven Ausfall bisher immer auch durch den Geruch Ranzigkeit festgestellt werden konnte.

Zusammenfassung.

Eine Tüpfelreaktion zum raschen Nachweis der Ranzigkeit von Fetten und Ölen wird beschrieben. Sie beruht auf dem Nachweis der in den ranzigen Produkten auftretenden Peroxyde mit 2,7-Diaminofluoren. Die Oxydationswirkung wird durch Zusatz von ein wenig kristallisiertem Hämin katalytisch gefördert. Das 2,7-Diaminofluoren geht hierbei in sein tiefblaues chinoides Oxydationsprodukt über.

Ferner wird gezeigt, daß der sicherste Nachweis der Ranzigkeit von Fetten darin besteht, mehrere für die Verdorbenheit charakteristische

[1] *K. Täufel* und *P. Sadler*: Ztschr. Unters. Lebensmittel I, 67. 268 (1934).
[2] *J. Stamm*: Ztschr. Unters. Lebensmittel 62, 413 (1931). — *St. Korpácsy*: Ztschr. Unters. Lebensmittel I. 67, 75 (1934).

Umwandlungsprodukte möglichst eindeutig durch einfache Reaktionen rasch zu identifizieren. Außer dem Nachweis für Peroxyde werden noch zwei weitere, als Tüpfelreaktionen ausführbare Bestimmungen beschrieben: Die *Kreis-Täufel*sche Reaktion zum Nachweis des gebildeten Epihydrinaldehyds mit Phloroglucin-Salzsäure, und die Erkennung der entstehenden Oxyfettsäuren mittels sym. Diphenylcarbacid in Tetrachloräthan nach *Stamm-Korpácsy*.

Summary.

A spot test by which the rancidity of fats and oils may be quickly detected, is described. It consists in the detection, with 2,7-diaminofluorene, of the peroxides which are present in the rancid products. The oxidative effect is promoted catalytically by adding some crystalline haemin. Thus, 2,7-diaminofluorene is oxidized to a deep blue chinoid product.

It is shown, furthermore, that rancidity of fats can be most reliably proved by quickly identifying several products of transformation which are characteristic for the deterioration of the substance to be tested. The reactions given are simple and unequivocal to a large extent. In addition to the test for peroxides, two methods are described which may be performed as spot tests: The epihydrin-aldehyde formed is detected with phloroglucinol and hydrochloric acid (*Kreis-Täufel* reaction) and the oxy-aliphatic acid formed is recognized by means of a solution of sym. diphenylcarbazide in tetrachloro-ethane following *Stamm-Korpácsy*.

Résumé.

L'auteur décrit une réaction de taches, permettant de déceler promptement la rancidité des gras et des huiles. Cette méthode se fonde sur le dosage des peroxydes dans les produits rances avec le 2,7-diaminofluorène. L'oxydation est catalysée par l'addition d'un peu de hémine crystallisée. Le 2,7-diaminofluorène donne, après l'oxydation une combinaison chinoide bleue foncée; le moyen le plus sûr de déceler la rancidité des gras, est d'identifier promptement et à l'aide de réactions aussi simples que possible plusieurs produits de décomposition caractéristiques. Outre le dosage des peroxydes les auteurs décrivent encore deux autres réactions de taches: Le dosage de l'aldéhyde épihydrinique avec une solution muriatique de phloroglucine, la réaction *Kreis-Täufel* et la détermination des oxy-acides gras, qui se forment avec la solution du diphényl-carbazide dans le tétrachloréthane selon *Stamm-Korpácsy*.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Mikrogravimetrische Bestimmung von Arsen und Antimon.

Von

F. Hecht und **M. v. Mack.**

(Eingegangen am 17. August 1937.)

Eines der noch wenig exakt bearbeiteten Gebiete der quantitativen anorganischen Mikroanalyse ist die gravimetrische Trennung und Bestimmung von Arsen, Antimon und Zinn. Wir setzten es uns zur Aufgabe, diesbezügliche aufklärende Versuche anzustellen und auf diese Weise den ersten Schritt zu einer quantitativen Mikroanalyse von Legierungen zu tun, in denen diese Elemente enthalten sind. Auch für die Fahlerzmikroanalyse mußten derartige Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit sein. Eine Arbeit von *A. v. Endrédy*[1] über die Halbmikroanalyse sulfidischer Mineralien behandelt weder die mikroanalytischen Trennungs- und Bestimmungsmethoden von Arsen und Zinn, noch gibt sie eine Methode für die Bestimmung von nur wenigen Milligrammen Antimon an. Es war daher vor allem notwendig, Mikromethoden für die Einzelbestimmung dieser drei Elemente ausfindig zu machen und im Falle des Gelingens auch ihre Trennung untereinander zu versuchen. Die folgende Arbeit befaßt sich mit der Mikrobestimmung von Arsen und Antimon in ihren Lösungen, sowie einem ersten Versuch zu ihrer Trennung.

I. Mikrobestimmung des Arsens als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Von den gravimetrischen Arsenbestimmungen schien die von *J. Dick*[2] angegebene Methode der Bestimmung als Magnesiumammoniumarseniat am ehesten geeignet, für die Zwecke der Mikroanalyse umgearbeitet zu werden. Sie beruht darauf, daß der Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat erst mit $2^1/_2\%$igem Ammoniak und hierauf nacheinander mit Alkohol und Äther ausgewaschen und nach einigem Stehen im evakuierten Exsikkator zur Wägung gebracht wird.

[1] *A. v. Endrédy*: Ztschr. analyt. Chem. **89**, 100 (1932).
[2] *J. Dick*: Ztschr. analyt. Chem. **93**, 429 (1933).

Für unsere Versuche wurde eine Lösung von Natriumarseniat entsprechend verdünnt.[1] Diese Lösung hatte bei der Stellung folgenden Gehalt an Arsen ergeben:[2]

a) Bestimmung als $Mg_2As_2O_7$: 0,1456 g/10 ccm,
b) Bestimmung als Ag_3AsO_4: 0,1466 g/10 ccm.
Demnach im Mittel: 0,1461 g/10 ccm.

Unsere Nachprüfung der Lösung nach der Methode von *J. Dick* ergab:

0,1458 g/10 ccm,
0,1462 g/10 ccm.
Demnach im Mittel: 0,1460 g/10 ccm.

Wir änderten dabei das Verfahren von *J. Dick* insofern etwas ab, als wir den Niederschlag von $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ nicht im Vakuumexsikkator trockneten, sondern in der von *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*[3] angegebenen Vorrichtung lufttrocken saugten und in diesem Zustande auswogen.

Herstellung der „Mikrolösung": 150 ccm der gestellten Lösung wurden mit destilliertem Wasser auf 2 *l* verdünnt. Auf Grund unserer Überprüfung des Arsengehaltes ergab sich demnach für die „Mikrolösung" ein Gehalt von 1,095 mg As(V)/1 ccm.

Verschiedene Versuche ergaben die zweckmäßigste Art und Menge an Reagens und Waschflüssigkeiten. Auf Grund dieser Vorversuche, die einzeln aufzuzählen zu weit führen würde, bewährte sich folgende

Fällungsvorschrift: 2 bzw. 3 ccm der „Mikrolösung" wurden in einen lufttrockenen, bis zur Gewichtskonstanz gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher aus einer geeichten Pipette einfließen gelassen. Außerdem wurde für die Versuche mit kleineren Arsenmengen jeweils die Lösung auf der Makrowaage eingewogen.[4] Zu dieser Lösung wurden 30 mg Ammoniumchlorid und dann 0,2 ccm (bzw. für Arsenmengen unter 1,5 mg nur 0,1 ccm) Magnesiamixtur[5] zugesetzt. Es fiel sofort ein Niederschlag aus. Wenn jedoch nur 0,1 bis 0,2 mg Arsen vorhanden waren, dauerte es gewöhnlich einige Minuten, bis sich der (in diesem Fall sofort kristallinische) Niederschlag gebildet hatte. Nunmehr wurde tropfenweise mit einer Kapillarpipette konz. Salzsäure

[1] Die Herstellung der Lösung erfolgte durch Auflösen von Natriumarseniat „p. a. Merck" in Wasser und Abfiltrieren des Ungelösten.

[2] Analytiker Herr Dr. *A. Kroupa*.

[3] *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*: Ztschr. analyt. Chem. **86**, 98 (1931).

[4] *R. Dworzak* und *W. Reich-Rohrwig*: l. c.

[5] Die nach *F. P. Treadwell*: Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., Wien und Leipzig 1930, S. 168, Fußnote 1, bereitete Magnesiamixtur wies folgende Zusammensetzung auf: 5,5 g kristallisiertes $MgCl_2$ und 7 g NH_4Cl in 65 ccm Wasser gelöst und mit 10%igem Ammoniak auf 100 ccm verdünnt.

bis zur Lösung des Niederschlages zugefügt. Nach Zugabe eines Tropfens alkoholischer Phenolphthaleinlösung wurde 2,5%iger Ammoniak bis zur bleibenden Rötung zugetropft. Der *tropfenweise* Zusatz des Ammoniaks unter Umschwenken ist deshalb notwendig, weil es nur auf diese Weise gelingt, das Ausfallen eines amorphen Niederschlages zu verhindern, während bei der beschriebenen Arbeitsweise sich das Magnesiumammoniumarseniat von Anfang an *kristallinisch* abscheidet. Sobald die Lösung deutlich rot gefärbt war, wurde noch ein Drittel des Gesamtvolumens an konz. Ammoniak zufließen und der Filterbecher mit dem Niederschlag mindestens 2 bis 4 Stunden, noch besser aber über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Bei der Filtration wurde 4 mal mit je 1 ccm des 2,5%igen (eiskalten) Ammoniaks, hierauf 2 mal mit je $^1/_2$ ccm annähernd absoluten Alkohols und 2 mal mit ebensoviel reinem Äther gewaschen. Bei den ganz kleinen, in der nebenstehenden Tabelle angeführten Arsenmengen wurde das Fällungsverfahren insofern variiert, als nach dem Lösen des anfänglich ausgefallenen Niederschlages in Salzsäure statt des verdünnten sofort konz. Ammoniak bis zur Rötung des Phenolphthaleins und dann noch annähernd das gleiche Volumen an konz. Ammoniak zugegeben wurde.

Tabelle I.

mg As angewendet	mg Auswaage $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$	mg As gefunden
3,285	12,639	3,274
3,285	12,749	3,302
3,285	12,730	3,297
3,285	12,730	3,297
2,409	9,288	2,406
1,516	5,843	1,513
0,540	2,050	0,532
0,508	1,989	0,513
0,261	0,981	0,254
0,234	0,880	0,228
0,213	0,802	0,208
0,190	0,734	0,189
0,138	0,541	0,140
0,111	0,548	0,119

In all diesen Fällen wurde über Nacht im Eisschrank stehen gelassen, da andernfalls die Werte zu tief ausfallen. Es wurde auch an Waschflüssigkeit gespart, indem nur 3 mal mit je $^1/_2$ ccm des verdünnten Ammoniaks gewaschen wurde. Hingegen wurden Alkohol und Äther in gleichem Ausmaße wie bei den größeren Arsenmengen angewendet. Nach dem Auswaschen des Niederschlages wurde der Filterbecher in der von *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*[1] beschriebenen Vorrichtung mittels Hindurchsaugen staubfreier Luft getrocknet und sodann in der üblichen Weise auf der Mikrowaage gewogen. Als Taragefäß diente ein in seinen Ausmaßen und im Gewicht möglichst ähnlicher Jenaer Mikrofilterbecher.[2]

[1] *F. Hecht, W. Reich-Rohrwig* und *H. Brantner*: Ztschr. analyt. Chem. **95**, 152 (1933).

[2] Über die Notwendigkeit der Verwendung gleichartiger Taragefäße vgl.: *F. Hecht*: Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 243 (1937).

II. Mikrobestimmung des Antimons als Sb_2S_3.

a) Prinzip der Methode und der Apparatur.

Von den anorganischen Antimonverbindungen kam als Wägeform kaum eine andere in Frage als das Sb_2S_3, wobei zweckmäßig die Makromethode nach *F. Henz*[1] zum Vorbild genommen wurde. Es schien aussichtsreich, die sogenannten Jenaer Mikrofilterbecher als Fällungs- und Wägungsgefäß zu benützen. Aus dieser Überlegung heraus wurde folgende Apparatur konstruiert: Durch Anbringung einer eingeschliffenen Gaseinleitungskapillare *k* (siehe Abb. 1) aus Jenaer Geräteglas, welche zusammen mit dem Becher *F* vor und nach der Bestimmung zu wägen ist, war es möglich, in diesem Filterbecher Schwefelwasserstoff in die Lösung einzuleiten und dann das Antimonsulfid zu filtrieren. Die Einleitungskapillare *k* soll einen Innendurchmesser des Röhrchens von $1^1/_2$ mm besitzen. Während des Einleitens von Schwefelwasserstoff ist sie ein Stückchen aus dem Filterbecher *F* herauszuziehen. Versäumt man dies, so ergeben sich zwei Schwierigkeiten. Einerseits überwindet der Gasdruck des Entwicklungsapparates nur sehr schwer den Widerstand, den die Sinterplatte *s* des Filterbechers dem Durchgang des Schwefelwasserstoffgases entgegensetzt, andererseits würde der im Filterbecher entstehende Überdruck zur Folge haben, daß beim nachfolgenden Einleiten in der Hitze die Lösung in die Einleitungskapillare zurückstiege und aus ihr herausgedrückt würde. Zum Trocknen und Fortsublimieren des Schwefels wurde der Filterbecher in einen zweiteiligen Aluminiumblock gestellt, welcher nach einem Holz-

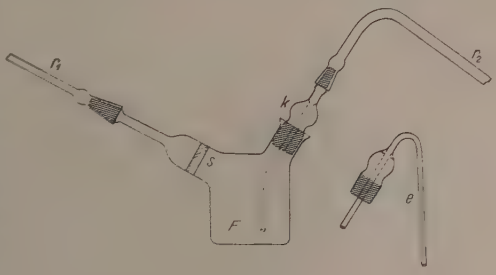


Abb. 1.

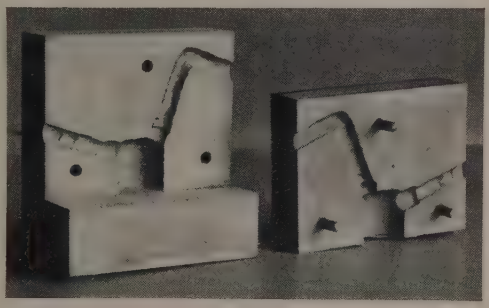


Abb. 2.

[1] *F. P. Treadwell*: Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 179 (1930).

modell gegossen worden war und in dem ein Thermometer in einer horizontalen Bohrung steckte. Seine innere und äußere Form geht aus der Abb. 2 eindeutig hervor. Der Kohlensäurestrom wurde aus einer Bombe[1] nach Passieren einer Waschflasche mit Schwefelsäure durch ein *aufgeschliffenes* Rohr r_1 aus Jenaer Geräteglas von der Seite der Sinterplatte her eingeleitet und passierte das Innere des Filterbechers sowie die Gaseinleitungskapillare. Zum Ableiten des fortsublimierten Schwefels und des Kohlensäurestromes diente ein anderes Rohr r_2 aus Jenaer Geräteglas, welches dem einen Ende der Einleitungskapillare k *auf*geschliffen war (siehe Abb. 1). Dieses Rohr war rechtwinkelig abgebogen, um ein Zurückfließen von Kondenswasser beim Erhitzen im Aluminiumblock hintanzuhalten. Zum Übersaugen der Lösungen in den Becher F diente die statt k einsetzbare Kapillare e. an deren rechtes Ende ein Filterstäbchen mittels Schlauch anzuschließen ist.[2]

b) Ausführung der Bestimmung und Fällungsvorschrift.

Es wurde zunächst eine Lösung von $SbCl_3$ hergestellt,[3] indem reinstes metallisches Antimon von Kahlbaum in einem Stahlmörser roh zerklopft, dann durch mehrmaliges Dekantieren mit verdünnter Salzsäure und hierauf durch oftmaliges Dekantieren mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Von dem getrockneten Metall wurden 50 g in einer Achatschale feinst gepulvert und in einen Jenaer 1-Literkolben mit Schliffkühler gebracht. Nach Hinzufügen von 300 ccm konz. Salzsäure wurden unter stetem Schütteln langsam etwa 200 g Brom zutropfen gelassen. Unter Durchleiten von Kohlensäure wurde der Bromüberschuß durch Sieden vertrieben. Die Lösung wurde filtriert und mit Merckscher Salzsäure p. a. (1 : 3) auf 4 *l* aufgefüllt. Die Stellung der Lösung nach *Henz* ergab:

	0,1856 g/10 ccm	Sb_2S_3
	0,1859 g/10 ccm	„
	0,1856 g/10 ccm	„
	0,1859 g/10 ccm	„ „
im Mittel also:	$0{,}1857_5$ g/10 ccm	„
oder	$0{,}1332_4$ g/10 ccm	Sb.

Für Mikrozwecke wurden 200 ccm dieser Lösung mit Salzsäure (1 : 3) auf 2 *l* verdünnt, so daß diese Lösung einen Gehalt von

1,332 mg/ccm Sb

aufwies.

[1] Es empfiehlt sich sehr, die Kohlensäure durch ein elektrisch erhitztes Quarzrohr mit Kupfernetzspiralen zu schicken, um die Verunreinigungen an Sauerstoff zu entfernen.

[2] Die Apparatur wird von der Firma P. Haack, Wien IX., hergestellt.

[3] Die Vorschrift verdanken wir der persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. *C. Mayr*, Wien.

Die zur Bestimmung angewendete Antimonlösung wurde mit Hilfe geeichter Pipetten zu 2 oder 3 ccm in den Filterbecher eingebracht. In einigen Fällen wurde die Mikro-Stammlösung in verschiedenen Verhältnissen mit Salzsäure (1 : 3) verdünnt und davon wieder 2 oder 3 ccm verwendet. Im Laufe der Versuche bewährte sich am besten die folgende *Fällungsvorschrift*: Man leitet in der Kälte während insgesamt 15 Minuten einen verhältnismäßig raschen Schwefelwasserstoffstrom ein, wobei darauf Bedacht zu nehmen ist, daß nichts von der Lösung auf die Sinterplatte gerät. Zu diesem Zwecke befindet sich der Filterbecher in einem gläsernen Wasserbadaufsatz, wodurch eine solche schräge Lage zustande kommt, daß der Filtrierstutzen des Bechers gegenüber der Eingußöffnung etwas erhöht liegt. Das Einsatzschliffstück mit der Einleitungskapillare wird, wie bereits erwähnt, etwas herausgezogen, so daß die Schliffe keinen dichten Verschluß ergeben. Die Kapillare wird so gedreht, daß ihr unteres abgebogenes Ende gegen eine der Seitenwände des Filterbechers weist, wodurch die Gefahr des Benetzens der Sinterplatte oder des Herauswirbelns von Flüssigkeitsteilchen aus dem Inneren des Bechers verringert wird. Im übrigen hat man es durch Regulieren des Schwefelwasserstoffstromes durchaus in der Hand, derartige Verluste mit Sicherheit zu vermeiden. Nach 5 Minuten Einleitens wird mit Wasser auf das $1^1/_2$- bis 2fache verdünnt, wodurch ein Volumen von 4 bis 5 ccm resultiert, und das Einleiten noch 10 Minuten lang in der Kälte fortgesetzt. Sodann erhitzt man unter weiterem Einleiten das Wasserbad zum Sieden, entfernt hierauf den Brenner, deckt die heißen Wasserdämpfe durch Schließen der Wasserbadringe ab und leitet weitere 15 bis 20 Minuten Schwefelwasserstoff ein. Man bereitet sich aus 10 ccm Wasser und $^1/_2$ ccm Eisessig durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff eine Waschflüssigkeit, spült mit ihr die Kapillare durch und außerdem das gewölbte Glas ab, bläst die Kapillare zum Schluß aus und spritzt sie mit möglichst wenig destilliertem Wasser ab, steckt sie senkrecht verkehrt in das passende Loch eines Holzblockes und bedeckt das Ganze mit einem umgekehrten Becherglas. Nunmehr wird filtriert, 3- bis 4mal mit je 1 ccm der heißen Waschflüssigkeit und zum Schluß noch 2- bis 3mal mit je $^1/_2$ bis $^3/_4$ ccm heißen Wassers gewaschen. Nach dem üblichen Abwischen der äußeren Teile des Filterbechers und der äußeren Schliffe mit feuchten und trockenen Lappen werden die Glasteile der Apparatur zusammengefügt und diese in den Aluminiumblock gestellt. Dann wird von der Seite der Sinterplatte her Kohlensäure in mäßig raschem Strom eingeleitet und auf der anderen Seite mit einer Wasserstrahlpumpe stark gesaugt. Nach kurzer Zeit beginnt der Kohlensäurestrom durch die Sinterplatte hindurchzugehen, weil sie durch das Absaugen des anhaftenden Wassers luftdurchlässig geworden ist. Um den Gasstrom regelmäßig hindurchtreten zu lassen, ist einerseits ein dauernder

Kohlensäureüberdruck, andererseits kräftiges Absaugen zum Zwecke baldiger Trocknung der Sinterplatte nötig. Nach 5 Minuten beginnt man zu erhitzen. Dabei stellt man den schwach aufgedrehten Teclubrenner nicht unter die Mitte des Aluminiumblocks, sondern etwas weiter davon entfernt gegen diejenige Seite, auf der das Ableitungsrohr (zur Wasserstrahlpumpe) sich befindet. Dieses wird dadurch rascher erhitzt als der Filterbecher, so daß in diesem Rohr keine Kondensation von Wasser erfolgt. Der gegenteilige Vorgang (starkes anfängliches Erhitzen des Filterbechers selbst) könnte zur Folge haben, daß sich in der Gaseinleitungskapillare Wasser kondensiert, welches durch den Kohlensäurestrom mitgerissen werden, dabei aber etwas Antimonsulfid aus dieser Kapillare herausschwemmen würde. Sobald die Temperatur 80 bis 90° erreicht hat, beginnt die Sinterplatte soweit trocken zu werden, daß sie dem Kohlensäurestrom nur mehr wenig Widerstand entgegensetzt. Man hat daher das Absaugen mit der Pumpe anfänglich zu mäßigen und schließlich gänzlich abzustellen. Der Kohlensäurestrom wird nun so eingestellt, daß etwa 2 Blasen pro Sekunde durch die Waschflasche hindurchtreten. Während der nächsten 5 Minuten wird auf 120 bis 130° erhitzt, sodann wird der Brenner unter die Mitte des Aluminiumblocks gestellt und die Temperatur auf 290° gesteigert[2] und während einer Stunde so belassen. Hierauf wird der Brenner abgedreht. Sobald die Temperatur auf 200° gesunken ist, wird der Aluminiumblock geöffnet und entfernt. Unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure läßt man den Filterbecher auf einer geeigneten Unterlage auskühlen, was ungefähr 15 Minuten beansprucht. Bei vorsichtiger Handhabung ist nicht zu befürchten, daß sich die Schliffe etwa von selbst lösen. Das Ableitungsrohr, in welchem sich der sublimierte Schwefel befindet, kann überhaupt entfernt werden. Nach dem vollkommenen Erkalten wird die Kohlensäure verdrängt, indem während

Tabelle II.

mg Sb angewendet	mg Auswaage Sb_2S_3	mg Sb gefunden[1]
3,996	5,576	4,000
3,996	5,570	3,995
2,664	3,724	2,671
2,664	3,717	2,666
1,598	2,209	1,584
1,598	2,232	1,601
1,598	2,225	1,596
1,065	1,490	1,069
1,065	1,482	1,063
0,800	1,115	0,799
0,533	0,738	0,529
0,160	0,225	0,161

[1] Diese Werte wurden ohne besondere Reinigung des Kohlendioxyds erzielt, um dieserart die möglichen Versuchsfehler zu bestimmen. Es scheint daher, daß die geringen Sauerstoffbeimengungen, welche die Kohlensäure in den Stahlbomben zu enthalten pflegt, unter den gewählten Versuchsbedingungen kaum stören. Nichtsdestoweniger ist zur sicheren Vermeidung von Fehlern eine Reinigung des Kohlendioxyds mit Hilfe von zur Dunkelrotglut erhitztem metallischen Kupfer nicht überflüssig.

[2] Das Absublimieren des Schwefels beginnt bei etwa 230°.

10 Minuten ein rascher, durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom durchgeleitet wird. Der Filterbecher, in welchem das Einsatzstück mit der Einleitungskapillare sitzt, wird außen (auch an den endständigen Schliffen) feucht und trocken abgewischt und während einer Viertelstunde neben der Mikrowaage, dann eine Viertelstunde in der Waage stehen gelassen. Es empfiehlt sich, während der letzten 10 Minuten den Filterbecher auf die Waagschale zu stellen und mit dem Gegengewicht auszutarieren.[1]

Die Tabelle II auf Seite 224 gibt die nach dieser Methode ausgeführten Beleganalysen wieder.

III. Trennung und Bestimmung von Arsen und Antimon.

Es wurde ein vorläufiger Versuch ausgeführt, Arsen und Antimon zu trennen. Zu diesem Zwecke wurden die Zinn- und Antimonlösung in einen Porzellantiegel einpipettiert und nach Zusatz von ein wenig Weinsäure durch Eindampfen auf etwa 2 ccm konzentriert. Die Lösung wurde in einen lufttrocken gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt und in diesem das Arsen nach I als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ bestimmt. Das Filtrat (ohne Alkohol und Äther) wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen, durch Eindampfen weitgehend konzentriert und dann mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde nun unter mehrmaligem Nachspülen mit je einigen Zehntel Kubikzentimetern Salzsäure (1 : 5) in den für die Antimon-Mikrobestimmung umgestalteten Mikrofilterbecher übergesaugt. Hierauf wurde das Antimon nach II als Sulfid gefällt und als Sb_2S_3 bestimmt.

Ergebnis:

Angewendet		Auswaage	Auswaage	Gefunden	
mg As	mg Sb	mg $MgNH_4AsO_4 \cdot 6$ aq.	Sb_2S_3	mg As	mg Sb
1,411	2,664	5,486	3,734	1,421	2,678

Weitere Versuche konnten bisher noch nicht durchgeführt, sollen jedoch alsbald angestellt werden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Mikrobestimmung des Arsens als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode von *J. Dick* ausgearbeitet.

Mit Hilfe eines modifizierten Jenaer Mikrofilterbechers und eines zweiteiligen Aluminiumblocks ließ sich eine sehr genaue Mikrobestimmung des Antimons als Sb_2S_3 nach dem Vorbild der makroanalytischen Methode von *F. Henz* bewerkstelligen.

[1] Die Beobachtung von *A. v. Endrédy* (l. c.), daß das reine Sb_2S_3 auch vom Standpunkt der Mikroanalyse nicht hygroskopisch ist, bestätigte sich bei unseren Versuchen völlig.

Es scheint, daß die beiden angegebenen Methoden sich zur Trennung und darauffolgenden Bestimmung von Arsen und Antimon vereinigen lassen.

Summary.

A micro determination of arsenic as $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$ has been developed. It is based on *J. Dick's* macroanalytical method.

It was possible to perform, with the help of a modified Jena micro filter beaker and a two-piece aluminium block, a very exact microdetermination of antimony as Sb_2S_3, modelled after the macroanalytical method of *F. Henz*.

It seems that both of the methods given above can be combined in order to separate and subsequently determine arsenic and antimony.

Résumé.

Les auteurs élaborèrent un microdosage de l'arsenic comme $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\,H_2O$, en prenant le macrodosage selon la méthode de *J. Dick* comme modèle.

De plus ils trouvèrent une méthode de microdosage très exacte de l'antimoine comme Sb_2S_3, en modifiant la macrométhode de *F. Henz*; ils employèrent un microvase à filtration chaude et un block d'aluminium en deux parties. Il paraît, qu'on peut réunir ces deux méthodes, pour séparer l'arsenic de l'antimoine et pour doser ensuite l'un et l'autre.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *A. Franke*.

Mikrogravimetrische Trennung von Zinn und Antimon.

Von
M. v. Mack und **F. Hecht.**

(Eingegangen am 17. August 1937.)

Im Anschluß an die vorstehende Arbeit über die mikrogravimetrische Bestimmung von Arsen und Antimon stellten wir uns die Aufgabe, eine Mikrobestimmung des Zinns und seine Trennung von Antimon auszuarbeiten. Während die Bestimmungsmethode für Antimon bereits vorlag, mußte für Zinn erst eine gefunden werden, die die erforderliche Genauigkeit verbürgte.

I. Mikrobestimmung von Zinn.

A) Versuch einer Mikrofällung des Zinns mit Phenylarsinsäure.

Da bisher keine geeignete, organische Wägungsform des Zinns bekannt ist, wurde versucht, zumindest eine organische *Fällungsform* zu benützen. In der Literatur ist eine Fällung des Zinns mit Phenylarsinsäure —AsO_3H_2 beschrieben.[1] Nach dieser Vorschrift wird die höchstens 5 Volumsprozente Salzsäure oder 7,5 Volumsprozente Schwefelsäure enthaltende Zinnlösung (Zinn in vierwertiger Form) mit kaltgesättigter wäßriger Phenylarsinsäurelösung gefällt. Der mit heißem ammonnitrathaltigen Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet, verascht, anfangs vorsichtig, später bei 1100° geglüht und als SnO_2 gewogen. Bei genauer Einhaltung der Säurekonzentration sollen die üblichen Begleiter des Zinns in Legierungen nicht stören, bloß Zirkonium und Thorium fallen stets mit aus.

Zur Bereitung einer Zinnlösung[2] wurden 50 g Stannum metallicum

[1] *I. S. Knapper, K. A. Craig* und *G. C. Chandlee*: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3945 (1933).

[2] Die Vorschrift verdanken wir der freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. *C. Mayr*, Wien.

„Kahlbaum" granulat. p. a. in Salzsäure (1 : 1) in einem Jenaer Rundkolben mit Schliffkühler unter Erwärmen gelöst. Nach Oxydation mit der berechneten Menge Brom (plus einem kleinen Überschuß) wurde die zur Bildung von K_2SnCl_6 nötige Menge Kaliumchlorid, in warmem Wasser gelöst, zugesetzt. Der Bromüberschuß wurde unter Durchleiten von Luft fortgekocht. Nach Filtration der Lösung wurde sie mit Salzsäure (1 : 4) auf 4 Liter aufgefüllt.

Die Stellung der Lösung durch Fällung mit Ammoniak und Ammonnitrat ergab:

0,1776 g in 10 ccm SnO_2,
0,1773 g in 10 ccm „ ,
0,1774 g in 10 ccm „ ,
0,1776 g in 10 ccm „ ,
im Mittel demnach: 0,1775 g in 10 ccm „ ,
d. i. 0,1398 g in 10 ccm Sn.

Für die Mikroanalysen wurden 100 ccm dieser Lösung mit Salzsäure (1 : 4) auf 1 *l* verdünnt, so daß diese Lösung einen Gehalt von 1,398 mg/ccm aufwies.[1]

Der Niederschlag des phenylarsinsauren Zinns erwies sich als von flockiger Beschaffenheit, so daß die Filtration durch Porzellansintermasse nicht empfehlenswert erschien. Außerdem wären Porzellanfilterstäbchen nach dem Glühen des Niederschlages kaum mehr quantitativ von SnO_2 zu reinigen gewesen. Zu all dem kam noch die schlechte Gewichtskonstanz der Porzellantiegel bei Glühtemperaturen über 900°. Für den Gebrauch von Platin kam nicht so sehr die Gefahr einer Legierung als vor allem ebenfalls die Unmöglichkeit vollständiger Entfernung von SnO_2 hindernd in Betracht. Auch die üblichen Glasfilterstäbchen mit Asbestfüllung oder Papierrolle erschienen nicht als die beste Lösung. Wir bemühten uns also, eine neue Art von Filterstäbchen in Anwendung zu bringen. Am zweckmäßigsten wäre sicherlich eine zylindrische Hülse aus aschefreiem Filtrierpapier gewesen, welche über das untere Ende einer rundgeschmolzenen Glaskapillare von etwa 2 mm Innendurchmesser gestülpt wird. Bei mäßigem Saugen bestünde kaum die Gefahr des Durchreißens der Hülse. Leider besitzen diejenigen Hülsen, welche wir uns bisher beschaffen konnten, noch einen zu hohen und nicht genügend konstanten Aschengehalt. Es ist zu hoffen, daß weitere Versuche ein zufriedenstellendes Ergebnis haben werden.

Wir waren daher gezwungen, unsere Zuflucht zu einem Notbehelf zu nehmen, der aber bei einiger Übung sehr leicht herzustellen ist und ausgezeichnete Dienste leistet. Zu diesem Zweck schneidet man sich aus einem

[1] Diese Lösung wurde bei sämtlichen in der vorliegenden Arbeit angeführten Zinnmikrobestimmungen benützt.

größeren Blaubandfilter ein kreisrundes Filter von 4,5 cm Durchmesser zurecht. Dieses wird mit frisch gewaschenen Fingern nach Art eines Faltenfilters zusammen- und um das eine Ende der Glaskapillare herumgelegt, fest angepreßt und schließlich noch mit einem schnurartig zusammengedrehten Streifen Filtrierpapieres (Blauband)[1] am oberen Rand zusammengebunden. Die freistehenden Enden der „Papierschnur" und der obere Rand des Faltenfilters werden abgeschnitten. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages wird dieses Filter mit einer mit Platinspitzen versehenen Pinzette in den Tiegel abgestreift. Der durchschnittliche Aschengehalt beträgt 25 γ und ist recht konstant. Mit diesem Hilfsmittel wurden alle weiteren Zinnmikrobestimmungen durchgeführt.

Zunächst wurde die makroanalytische Vorschrift überprüft. Zwei Bestimmungen nach dieser ergaben 0,1773 g/10 ccm, 0,1776 g/10 ccm SnO_2.[2] Dies stand in bester Übereinstimmung mit den durch Fällung mit Ammoniak gefundenen Werten.

Mehr als 20 mikroanalytische Versuche, bei denen von 5- bis zu 20mal mit heißem, 5% Ammonnitrat enthaltendem Wasser ausgewaschen wurde, zeigten eindeutig die Unbrauchbarkeit dieser Fällung für die Mikroanalyse bei Gegenwart nennenswerter Mengen von Alkalien, die im vorliegenden Fall aus der Lösung des K_2SnCl_6 stammten. Die zu ihrer Entfernung notwendigen Glühtemperaturen von mehr als 1000° bedingen sowohl eine Inkonstanz des Gewichtes der Porzellantiegel als auch eine dauernde Gewichtsabnahme von Platingefäßen. Bei Legierungsanalysen dürfte aber die Anwesenheit von Alkalien (aus Aufschluß oder Neutralisation) den häufigeren Fall bilden. Der folgende Versuch zeigte auch, daß eine einwandfreie Mikrotrennung des Zinns von Antimon mittels Phenylarsinsäure nicht zu erwarten war: Ein bei Gegenwart von Antimon und Weinsäure gefällter und filtrierter Niederschlag von phenylarsinsaurem Zinn wurde in Ammoniak gelöst[3] und in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde die Lösung tropfenweise mit Salzsäure bis zur vollständigen Ausfällung des Stannisulfids versetzt. Dieses war deutlich orange verfärbt. Ein analoger Versuch mit einer Zinnlösung bei Abwesenheit von Antimon ergab rein gelbes Stannisulfid.

Die Unmöglichkeit, den mit Phenylarsinsäure entstehenden Zinnniederschlag von Alkalien und anderen Begleitmetallen freizuwaschen, machte auch eine Untersuchung seiner genauen, formelmäßigen Zusammensetzung zwecklos.

Es lag der Gedanke nahe, den Niederschlag von phenylarsinsaurem Zinn nach dem Filtrieren mit Hilfe von Ammoniak zu lösen und neuerlich mit Salzsäure auszufällen, um so die mitgerissenen Alkalien und fremden Beimengungen zu entfernen. Dieser Weg erwies sich jedoch als ungangbar, weil sich der Niederschlag bei der Umfällung in schleimiger, schlecht filtrier- und auswaschbarer Form abscheidet.

B) Mikrobestimmung des Zinns nach Fällung mit Ammoniak.

Da die Zinnfällung mit Phenylarsinsäure zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatte, versuchten wir trotz anfänglicher Bedenken, die

[1] Im ausgebreiteten Zustand 1 cm breit, 7 cm lang.
[2] Vier Stunden bei 1000° im Elektroofen geglüht.
[3] Der Niederschlag löst sich ganz leicht in Ammoniak.

Fällung mit Ammoniak zur Mikrobestimmung des Zinns aus seinen Lösungen heranzuziehen. Überraschenderweise zeigte sich, daß diese Methode für ein Mikroverfahren durchaus nicht ungeeignet war, wenn man von dem Nachteil absieht, daß zum Auswaschen ungewöhnlich viel Waschflüssigkeit erforderlich ist.

Fällungsvorschrift: Die in einem Porzellantiegel „C 1", der bei 800 bis 900° gewichtskonstant gewogen worden ist, befindliche Zinnlösung wird, wenn nötig, durch Eindampfen konzentriert und in der Kälte nach Zusatz eines Tropfens Methylorange sehr sorgfältig mit Ammoniak bis zur Gelbfärbung versetzt. Dann fügt man etwa 30 mg Ammonnitrat hinzu, erhitzt auf dem stark siedenden Wasserbad während 5 bis 10 Minuten, verdünnt hierauf mit siedendem Wasser derart, daß auf 1 mg Zinn 2,5 bis 3 ccm Flüssigkeit kommen und läßt absitzen. Nun wird durch eines der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Papierfilter filtriert, mit je 1 ccm heißen, 5% Ammonnitrat enthaltenden Wassers mindestens 15mal gewaschen, wobei es sich empfiehlt, das Filter mit dem Niederschlag 4- bis 5mal während einiger Minuten etwas auslaugen zu lassen. Das Filter darf nie so tief eingetaucht werden, daß der Niederschlag die „Papierschnur" erreicht. Bei der außerordentlichen Schwerlöslichkeit des Zinniederschlages besteht keine Gefahr, daß durch das oftmalige Auswaschen Zinn in Lösung geht. Überhaupt gilt für diese Zinnmikrobestimmung, daß man nicht leicht zu viel, eher aber zu wenig gründlich auswäscht, und auch bei sehr kleinen Mengen, wie 0,5 mg Zinn, ist 10- bis 12maliges Waschen notwendig. Wäscht man weniger oft, so erhält man stets zu hohe Resultate, falls Alkalien oder fremdionige, nicht flüchtige Beimengungen zugegen sind. Hingegen gibt öfteres Auswaschen[2] noch durchaus richtige Werte.

Tabelle I.

Sn angewendet mg	SnO_2[1] ausgewogen mg	Sn gefunden mg
6,990	8,873	6,989
4,194	5,353	4,217
4,194	5,349	4,206
4,194	5,338	4,205
2,796	3,556	2,802
2,796	3,552	2,798
1,398	1,780	1,402
0,559	0,707	0,556
0,559	0,722	0,569

Die obenstehende Tabelle zeigt die bei unseren Versuchen erzielten Ergebnisse.

C) Mikrobestimmung des Zinns nach Fällung mit Kupferron.

Die eben beschriebene Mikrobestimmung des Zinns nach Fällung als Hydroxyd war insoferne nicht völlig befriedigend, als sie einerseits doch sehr große Mengen Waschflüssigkeit nötig machte, anderseits keine Tren-

[1] Nach Abziehen des Gewichtes der Filterasche (25 γ).

[2] Wir versuchten, bis zu 24mal zu waschen, ohne daß die Zinnwerte zu tief ausgefallen wären.

nung des Zinns vom Antimon ermöglichte. Außerdem war die obere Grenze der noch in einem Porzellantiegel von 25 ccm Fassungsraum bestimmbaren Zinnmenge 7 mg. Größere Tiegel zu verwenden verbietet aber die dadurch eintretende zu große Belastung der Mikrowaage.

Bei der Durchsicht der Literatur schien die Trennung des Zinns vom Antimon mit Hilfe von Kupferron Aussicht zu bieten, für die Zwecke der Mikroanalyse umgearbeitet werden zu können. Infolgedessen wurde zunächst die einfache Mikrobestimmung des Zinns durch Fällung mit Kupferron und Glühen des Niederschlags zu SnO_2 versucht.

Zwei Versuche zeigten die Brauchbarkeit der makroanalytischen Methode.[1] Sie beruht darauf, daß die Zinnlösung schwach ammoniakalisch gemacht wird, wobei Methylorange als Indikator zu verwenden ist. Hierauf wird mit Salzsäure schwach angesäuert, mit dem 1,5- bis 2fachen Überschuß von 5- bis 6%iger Kupferronlösung in der Kälte gefällt, durch ein Papierfilter filtriert, mit kaltem Wasser oder sehr verdünnter Kupferronlösung gewaschen und zu SnO_2 geglüht. Nach diesen Angaben erhielten wir folgende Werte für unsere „Makro"-Zinnlösung: 0,0888 g/5 ccm, 0,0888 g/5 ccm, demnach 0,1776 g/10 ccm SnO_2, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den durch die Hydroxydfällung erhaltenen Resultaten stand.

Für die Mikroanalyse arbeiteten wir folgende *Fällungsvorschrift* aus:

a) Die salzsaure Zinnlösung wird in einen bei 800° zur Gewichtskonstanz geglühten Porzellantiegel[2] einpipettiert und in einem Volumen von 2 bis 4 ccm nach Zusatz eines Tropfens Methylorange mit verdünntem Ammoniak bis zur Gelbfärbung neutralisiert. Dann fügt man etwa die Hälfte des zur vollständigen Fällung nötigen Überschusses einer 5%igen Kupferronlösung zu.[3] Für 1 mg Zinn sind insgesamt 0,3 bis 0,4 ccm Kupferronlösung anzuwenden. Unter Umschütteln wird nunmehr langsam Salzsäure (1 : 4) zugetropft. Bei einer bestimmten Acidität erfolgt die deutlich erkennbare Umwandlung des Hydroxyds in den schwerlöslichen Kupferronniederschlag. Nun wird noch etwas Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung des Indikators und hierauf die restliche Menge des Fällungsmittels hinzugegeben. Der Niederschlag wird auf diese Weise in grobkörniger Form erhalten, die leichter filtrierbar als bei Fällung aus stärker saurer Lösung ist. Nach 20 bis 30 Minuten Stehens bei niedriger Temperatur wäscht man 3- bis 4mal mit je 1 ccm einer 0,5%igen Kupferronlösung. Der angegebene Säuregrad ist notwendig, weil im sauren

---

[1] *N. H. Furman*: Ind. engin. Chem. **15**, 1071 (1923); Chem. Ztrbl. **1924 I**, 76.

[2] 12 bis 25 ccm Fassungsraum, je nach der Zinnmenge (Berliner Tiegel).

[3] Da sich das Kupferron leicht zersetzt, muß sowohl das feste Präparat als auch die wäßrige Lösung im Eisschrank unter Lichtabschluß aufbewahrt werden.

Medium das Kupferron viel weniger leicht verharzt als in neutralem oder gar alkalischem Medium.

b) Will man in etwas stärker saurer Lösung fällen, was unter Umständen für Trennungen des Zinns von anderen Begleitern notwendig ist, so verfährt man folgendermaßen: Man neutralisiert mit Ammoniak bis zur ersten Trübung, die man durch Salzsäure eben wieder in Lösung bringt. Dann wird mit einem etwas größeren Kupferronüberschuß gefällt, und zwar mit 0,6 bis 0,7 ccm für jedes Milligramm Zinn. Nach 20 bis 30 Minuten Stehens filtriert man und wäscht wie vorhin 4- bis 5mal mit der bei a angegebenen Waschflüssigkeit.

Bei sehr kleinen Zinnmengen (unter 1 mg) verringert man die Menge des Fällungsmittels nicht ganz proportional, sondern in geringerem Ausmaße. Z. B. werden 0,8 mg Zinn mit 1 ccm Kupferronlösung, 0,5 mg mit 0,8 ccm gefällt. Eine allenfalls eintretende geringe Verharzung stört nicht, wenn es sich nicht um eine Trennung, sondern nur um eine Endbestimmung von Zinn handelt.

Tabelle II.

Sn angewendet mg	SnO_2 ausgewogen[1] mg	Sn gefunden mg
4,194	5,329	4,197
4,194	5,335	4,202
2,796	3,551	2,797
1,398	1,774	1,397
0,839	1,065	0,838
0,559	0,710	0,558

Der Tiegel mit dem abgestreiften Filter wird auf dem Wasserbad vorgetrocknet. Es empfiehlt sich auch, den auf dem Tiegelboden befindlichen Niederschlag durch Darüberlegen des Papierfilters zu schützen, damit bei dem späteren Erhitzen mit Sicherheit ein Verspritzen des anfänglich schmelzenden Niederschlages vermieden wird. Nach weiterem Trocknen im Trockenschrank bei 180° wird im elektrischen Ofen durch allmähliches Steigern der Temperatur verascht und schließlich bei 800 bis 900° geglüht.

Die Tabelle II zeigt die überraschend hohe Genauigkeit der Methode, während das im vorhergehenden Abschnitt B beschriebene Verfahren eher zu Werten neigt, die ein klein wenig zu hoch ausfallen.

Versuche ergaben, daß bei Fällung in stärker saurer Lösung nach b die Resultate um 0,75 bis 1% zu tief ausfielen, wenn weniger als 0,6 bis 0,7 ccm Reagens je Milligramm Zinn angewendet wurden.

II. Trennung von Zinn und Antimon.

A) Die Bestimmung des Zinns bei Anwesenheit von Antimon.

Nach den Angaben von *A. Pinkus* und *J. Claessens*[2] wird die Trennung des Zinns von Antimon mit Kupferron folgendermaßen ausgeführt: Die höchstens 1 bis 1,5 Äquivalente Salzsäure oder Schwefelsäure

[1] Nach Abziehen des Gewichtes der Filterasche (25 γ).

[2] *A. Pinkus* und *J. Claessens*: Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 413 (1927); Chem. Ztrbl. **1927 II**, 1872.

im Liter enthaltende Lösung wird mit 5%iger Kupferronlösung im 1,5- bis 2fachen Überschuß versetzt. Bei stärkerem Überschuß tritt Verharzung ein. Nach einigen Minuten wird filtriert und mit 0,05%iger Kupferronlösung gewaschen. Der Niederschlag wird bei 60 bis 70° getrocknet und zu SnO_2 verbrannt. Zur Trennung von Antimon wird die Lösung, falls sie Sb(III) enthält, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Sb(V) wird durch Kupferron nicht gefällt. Das Zinn wird, wie vorstehend, bestimmt und im Filtrat das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Bei unseren Versuchen einer mikroanalytischen Trennung zeigte sich folgendes: Um völlig sicher zu sein, daß kein Sb(III) vorliegt, ist mit Perhydrol bei Wasserbadtemperatur zu oxydieren. Unterbricht man das Erhitzen bei Beendigung der Gasentwicklung oder unmittelbar vorher (wenn die Gasentwicklung schon sehr langsam geworden ist), so ist man sicher, daß alles Antimon als Sb(V) vorliegt. Ferner ist ein Zusatz von Weinsäure notwendig, um das Ausfallen von Antimonsäure in schwach salzsaurer Lösung zu verhindern. Die Zinnfällung wird in der Kälte durch die verbliebene Spur Chlor nicht im geringsten beeinträchtigt. Man könnte also, was das Antimon anbelangt, in sehr schwach saurer Lösung fällen, doch hat sich gezeigt, daß in diesem Fall die Zinnwerte weitaus zu hoch ausfallen können. Dieses Plus ist aber aus zwei Gründen nicht durch ein Mitfallen von Antimon erklärbar. Einerseits war bei unseren diesbezüglichen Versuchen nicht so viel Antimon zugegen, daß derart hohe Zinnwerte, wie sie tatsächlich erhalten wurden, verständlich wären, anderseits war das geglühte SnO_2 stets rein gelblichweiß, während bei Mitfällung auch sehr geringer Antimonmengen das geglühte Oxyd grauschwarz verfärbte Stellen aufweist. Vielmehr war die Ursache der zu hohen Werte ohne Zweifel in einer Verunreinigung des Zinnniederschlages mit Kaliumtartrat zu suchen. Das Zinn lag ja als K_2SnCl_6-Lösung vor. Allzu stark durfte die Acidität aber nicht erhöht werden, weil in diesem Fall das Zinn nicht quantitativ, dafür aber viel Kupferron als schlecht filtrierbarer und schwer auswaschbarer Niederschlag ausfällt.

Eine Tennung ohne Weinsäurezusatz nach dem Vorbild der makroanalytischen Vorschrift erwies sich als unmöglich. Es war vielmehr notwendig, die Acidität möglichst genau festzulegen. Fällte man zu sauer, so ging zwar das Kaliumtartrat in Lösung, doch fiel das Zinn nicht quantitativ aus. Fällte man jedoch zu schwach sauer, so fiel Alkalitartrat mit und die Zinnwerte wurden beträchtlich zu hoch. Wir versuchten daher, mit möglichst wenig Weinsäure auszukommen, und fanden, daß die 5fache Gewichtsmenge an Weinsäure, bezogen auf die Summe Sb + Sn, ausreichend ist. Zum Beispiel genügten also 0,1 ccm 50%iger Weinsäurelösung für 10 mg Sb + Sn. Diese Weinsäuremenge gab bei einem Fällungsvolumen von 10 ccm noch zu keinem störenden Verhalten des

Kaliumtartrates Anlaß. Aus diesen Versuchen und Überlegungen war zu ersehen, daß im allgemeinen bei Anwesenheit von Alkalien die Fällung des Zinns mit Kupferron und seine Trennung von Fremdmetallen in einigermaßen stärker saurem Medium vorzunehmen ist, daß aber in dem näher untersuchten Spezialfall der Trennung von Zinn und Antimon allein die Kupferronfällung ganz ähnlich wie in einfachen Zinnlösungen ausgeführt werden kann, d. h. in ganz schwach saurem Medium. Bei Gegenwart sehr großer Mengen von Alkalien, insbesondere natürlich von Kalium, war es jedoch nicht möglich, jene Acidität zu erreichen, bei der zwar Zinn quantitativ gefällt wird, aber sich noch kein störendes Tartrat bildet.

Es gelang hingegen, beim Kaliumgehalt der von uns verwendeten Zinnlösung (17,6 mg KCl/ccm) zu einer befriedigenden Mikrotrennung des Zinns vom Antimon zu gelangen.[1]

Fällungsvorschrift: a) Die salzsaure Lösung (7 bis 8 ccm) wird mit Hilfe einer Kapillarpipette mit 2 Tropfen Perhydrol versetzt, der Porzellantiegel mit einem Uhrglas bedeckt und auf dem Wasserbad erhitzt. Sobald die Gasentwicklung nur mehr äußerst schwach ist, unterbricht man das Erwärmen, kühlt ab und spült das Uhrglas ab. Zur Lösung wird nun das 5fache an Weinsäure in Form einer 50%igen Lösung, bezogen auf die Summe Sb + Sn, zugefügt. Sodann wird Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung einen bleibenden, jedoch sehr schwachen Geruch aufweist. Ein Indikator kann wegen des noch vorhandenen Chlors nicht verwendet werden. Man kühlt ab und fällt im übrigen ähnlich wie bei Zinn allein unter C, a angegeben.[2]

b) Die Oxydation erfolgt in derselben Weise, wie vorstehend unter a dargelegt worden ist. Vor dem Zusatz von Weinsäure wird Ammoniak bis zur ersten bleibenden Trübung zugesetzt, die man mit Salzsäure wieder entfernt. Hierauf gibt man die 5fache Weinsäuremenge, bezogen auf die Summe an Sb + Sn, hinzu und sodann noch 0,2 ccm konz. Ammoniak auf je 10 ccm Endvolumen (einschließlich Kupferronlösung). Nach Kühlung des Tiegels wird mit 5%iger Kupferronlösung unter andauerndem Umschütteln gefällt, wobei man für 1 mg Zinn 0,6 bis 0,7 ccm des Fällungsreagens anwendet.

Sowohl bei der Fällung nach a als auch nach b wird nach 20 bis 30 Minuten langem Stehen an einem kühlen Ort filtriert und mit je 1 ccm 0,5%iger Kupferronlösung 4- bis 5mal gewaschen. Sollten zusammen-

[1] In allen Fällen, bei denen der Gehalt an Alkalichlorid größer ist als der oben angegebene, wird es sich empfehlen, die Trennung in stärker saurer Lösung (also nach b) vorzunehmen.

[2] Wegen des fehlenden Indikators gibt man tropfenweise Salzsäure zu, bis kein weiterer Niederschlag ausfällt, und hierauf noch 1 bis 2 Tropfen im Überschuß.

hängende Krusten von Kupferron ausgefallen sein, was bei Fällungen aus stärker saurer Lösung meist der Fall ist, so müssen diese beim Auswaschen mit Hilfe des Filterstäbchens vorsichtig zerteilt werden. Durch rasches Schwenken mit der Waschflüssigkeit gelingt es dann leicht, den Niederschlag in noch kleinere Partikel zu zerteilen, aus denen beim Waschen das mitgefällte Reagens weitgehend herauslösbar ist.

Die nebenstehende Tabelle bringt die Ergebnisse der Zinnfällung nach b bei Gegenwart von je 2,7 mg Antimon. Sie dienten zur Ausarbeitung der Trennung des Zinns vom Antimon, doch waren die erst allmählich überwindbaren Schwierigkeiten der Antimonbestimmung im kupferronhaltigen Filtrat die Ursache, daß bei diesen Trennungsversuchen nur die Zinnbestimmungen gelangen.

Tabelle III.

Sn angewendet mg	SnO_2 ausgewogen[1] mg	Sn gefunden mg
6,990	8,895	7,006
6,990	8,889	7,001
6,990	8,876	6,991
6,990	8,887	7,000
6,990	8,897	7,008
4,194	5,322	4,192
4,194	5,331	4,199
4,194	5,329	4,197
4,194	5,336	4,203
4,194	5,338	4,205
4,194	5,319	4,190
4,194	5,328	4,197
4,194	5,325	4,194
4,194	5,330	4,198
4,194	5,337	4,204

B) Zerstörung des Kupferrons im Filtrat der Zinnfällung und nachfolgende Bestimmung des Antimons.

Die Fällung und Bestimmung des Antimons im kupferronhaltigen Filtrat bot anfangs unerwartet große Schwierigkeiten, welche durch die Zahl der in Tabelle III angeführten Analysen beleuchtet wird, bei denen nur die Zinnbestimmung, jedoch nicht auch die des Antimons gelang.

Es ist vor allem nicht möglich, Antimon durch bloßes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kupferronhaltige Lösung auszufällen, weil das Kupferron als Nitrosoverbindung sehr große Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht und selbst mehrstündiges Einleiten nicht zur quantitativen Ausfällung des Antimonsulfids führt.

Auch eine Zerstörung des Kupferrons mit Salpetersäure, die des öfteren in der Literatur empfohlen wird, führt nicht zum Ziel. Die Salpetersäure (auch die rauchende) oxydiert zwar das Kupferron, jedoch nicht so vollständig, daß keine organische Substanz mehr zurückbleibt. Ein Eindampfen der salpetersauren Lösung ist wegen des nachfolgenden Einleitens von Schwefelwasserstoff unvermeidlich. Dabei beginnt eine neuerliche Reaktion unter Spritzen und Entwicklung nitroser Gase. Es ist nötig, den Tiegel mit einem Uhrglas oder einer Glaskugel zu bedecken, abermals rauchende Salpetersäure zuzugeben und erst nach dem Aufhören der Reaktion neuerlich einzudampfen. Sobald dabei eine gewisse Konzentration erreicht ist, tritt abermals Entwicklung nitroser Gase ein. Trotz dieses umständlichen und äußerst langwierigen Verfahrens bleibt schließlich sehr viel organische Substanz zurück, die mit den

[1] Nach Abziehen des Gewichtes der Filterasche (25 γ).

übrigen Salzen eine zähe Masse bildet, aus der die letzten Anteile von Salpetersäure unter starkem Blasenwerfen langsam entweichen. Es ist auch nur schwer möglich, diesen Rückstand etwa in Salzsäure zu lösen und in den in der vorhergehenden Arbeit[1] beschriebenen Filterbecher überzusaugen, in dem das Antimon als Sulfid gefällt werden soll. Vielmehr ist eine erstmalige Fällung des Antimonsulfids im Tiegel erforderlich. Dieses ist dann zu lösen, die Lösung in den Filterbecher überzusaugen und dort neuerlich das Antimon als Sulfid auszufällen.

Eine neue Schwierigkeit bot die Filtration und das Wiederauflösen des Antimonsulfids. Filtriert man es nämlich mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens, so löst es sich in bloßer Salzsäure nicht vollständig von der Sinterplatte fort, sondern muß oft längere Zeit hindurch mit Königswasser erwärmt werden. Zu diesem Zweck ist der Tiegel mit einem Uhrglas zu bedecken, das in der Mitte mit einem engen, kreisrunden Loch versehen ist, durch welches der Stiel des Filterstäbchens hindurchführt. Dampft man nach dem Ausreagieren des Königswassers weitgehend ein, um den größten Teil der Salpetersäure zu entfernen, so scheidet sich in den feinen Poren der Sinterplatte Antimonsäure aus, die weder durch Salzsäure, noch auch durch Königswasser vollständig daraus entfernbar ist. Dies ist leicht daran zu erkennen, daß sich die Sinterplatte bei einigem Stehen des Filterstäbchens in Schwefelwasserstoffwasser rötet.

Es wurde sodann der Versuch gemacht, das Antimonsulfid in starker Alkalilauge und etwas Alkalitartrat zu lösen, die Lösung mit Perhydrol zu oxydieren und hierauf anzusäuern. Hierbei wurde aber das Filterstäbchen durch das in der Sinterplatte sich ausscheidende Alkalichlorid dermaßen verstopft, daß die Filtration einfach nicht mehr weiter vor sich ging.

Wir stellten nunmehr eine Reihe qualitativer Versuche an, um ein Filtrieren des Antimonsulfids und nachfolgendes Wiederauflösen in wenig Lösungsmittel zu erzielen, ohne daß jedoch Antimonsäure ungelöst im Filter zurückbliebe. Der Nachweis der ungelösten Antimonsäure erfolgte in der beschriebenen Weise durch Stehenlassen des Filterstäbchens in Schwefelwasserstoffwasser. Die Antimonsäure gab sich dabei nach einiger Zeit durch deutliche Orangefärbung zu erkennen. Es wurden zwei Wege eingeschlagen. Der erste war folgender: Das Antimonsulfid wird durch ein Porzellanfilterstäbchen filtriert und dann der Tiegel samt dem Stäbchen und dem Niederschlag über Nacht in eine geschlossene Glasschale gestellt, in der sich ein zweiter Tiegel mit etwas rauchender Salpetersäure befindet. Am nächsten Tag ist das Antimonsulfid oxydiert. Der Rückstand ist leicht in konz. Salzsäure löslich und durch sie aus dem Filter vollkommen entfernbar. Der andere Weg ist der, daß das Antimonsulfid durch ein möglichst kleines Papierfilter der schon beschriebenen Art filtriert wird. Das Filter wird dann in den Tiegel abgestreift. Der Niederschlag ist sehr gut in konz. Salzsäure löslich. Gegen Schluß des Lösungsvorganges wird noch ein Tropfen Perhydrol zugefügt und erwärmt. Längeres Erhitzen ist jedoch zu vermeiden, da das Antimon nach Entfernung des Oxydationsmittels leicht aus dem fünf- in den dreiwertigen Zustand übergeht und als Trichlorid im Salzsäurestrom beträchtlich flüchtig zu sein scheint.[2] Es ist aber auch deshalb unstatthaft, weil durch die heiße konz.

[1] Siehe S. 221.

[2] Dies wurde durch folgenden Versuch bestätigt: In einem Porzellantiegel wurden einige Kubikzentimeter der salzsauren Antimonlösung („Mikrolösung") zur Trockene eingedampft, der Rückstand in Salzsäure gelöst und in den Filterbecher übergesaugt, in dem das Antimon als Sulfid bestimmt wurde. Das Resultat war um 12% zu niedrig.

Salzsäure das Papier derartig aufquillt, daß die spätere Filtration und das Auswaschen sehr erschwert werden. Es ist überhaupt besser, das nachfolgende Übersaugen der salzsauren Antimonlösung in den Jenaer Mikrofilterbecher durch ein Papierfilter vorzunehmen, da die Sinterplatte eines Porzellanfilterstäbchens durch die Papierfasern leicht verstopft wird.

Indessen gelang es uns schließlich, eine Arbeitsweise ausfindig zu machen, mittels deren es in den meisten Fällen möglich ist, ohne Umfällen des Antimonsulfids auszukommen, das nur noch für diejenigen Fälle in Betracht zu ziehen ist, in denen die Konzentration der gelösten Ammon- und Alkalisalze ein unmittelbares Übersaugen der Lösung in den Filterbecher verbietet, der doch nur ein beschränktes Fassungsvermögen von höchstens 10 ccm hat, die aber kaum mehr als zur Hälfte ausgenutzt werden können.

Fällungsvorschrift: Man gibt zum kupferronhaltigen Filtrat der Zinnfällung, das wegen seines großen Volumens in einem 40 ccm fassenden Porzellantiegel aufgefangen worden ist, so lange Ammoniak, bis dessen Geruch kräftig vorwaltet. Nunmehr werden 1,5 bis 2 ccm Perhydrol zugefügt. Man erhitzt dann auf dem Wasserbad, wobei eine heftige Reaktion einsetzt. Zu diesem Zwecke ließen wir Uhrgläser aus Jenaer Geräteglas anfertigen, die auf ihrer gewölbten Unterseite drei symmetrisch angeordnete, radiale Rillen aufwiesen. Bei gewöhnlichen Uhrgläsern bildet sich nämlich zwischen oberem Tiegelrand und Uhrglas ein Ring kondensierter Flüssigkeit aus, der infolge des Überdrucks der sich im Tiegel entwickelnden Gase zum Überfließen über den Tiegelrand neigt. Die mit Rillen versehenen Uhrgläser gestatten ein Entweichen der Gase und Dämpfe, ohne daß es zu einer Ausbildung eines geschlossenen Flüssigkeitsringes kommt. Selbstverständlich dürfen diese Rillen nicht sehr tief sein, da sonst durch Herausspritzen der heftig reagierenden Flüssigkeit doch Verluste eintreten könnten. Ist der Tiegel sehr voll, so ist durch anfänglich mäßiges Erhitzen auf einem nur schwach siedenden Wasserbad dafür zu sorgen, daß der Reaktionsverlauf nicht zu stürmisch wird. Schließlich erhitzt man auf dem stark siedenden Wasserbad bis zum völligen Aufhören der Gasentwicklung. Man erhält so zumeist eine hellgelb gefärbte Lösung, die nach Abnehmen und Abspritzen des Uhrglases auf ein kleines Volumen eingedampft wird. Hierauf wiederholt man die Zugabe von Ammoniak und Perhydrol und verfährt wie vorhin. Diese zweite Operation führt in der Regel zu einer vollkommen farblosen Lösung, die auf etwa 2 ccm eingedampft wird und die man durch ein Porzellanfilterstäbchen in den Filterbecher übersaugt, wobei man mit möglichst wenig Salzsäure nachspült. Hat sich beim Eindampfen im Tiegel etwa ein Bodenkörper gebildet, so läßt sich ein Umfällen des Niederschlages gewöhnlich dadurch umgehen, daß man die überstehende Flüssigkeit in den Filterbecher absaugt und hierauf mit heißer, verdünnter Salzsäure nach-

wäscht, wobei sich dieser Rückstand leicht auflöst. Es zeigte sich, daß die Fällung des Antimonsulfids an sich auch durch Anwesenheit reichlicher Alkali- und Ammonsalzmengen in ihrer Genauigkeit nicht beeinflußt wird. Den Filterbecher mit der Antimonlösung stellt man in einem Wasserbadaufsatz auf ein zunächst noch kaltes Wasserbad, leitet während 15 Minuten in der Kälte Schwefelwasserstoff ein und erhitzt nunmehr unter andauerndem Einleiten das Wasserbad bis zum Sieden, in dem man es kurze Zeit beläßt. Eigenartigerweise löst sich das Antimonsulfid beim Erwärmen teilweise auf (nur bei Anwesenheit der Oxydationsprodukte des Kupferrons), fällt aber bei andauerndem Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte wieder quantitativ aus. Man bedeckt das Wasserbad, auf dem der Glasaufsatz mit dem Filterbecher steht, nunmehr völlig mit den Porzellanringen, nachdem man den Brenner abgedreht hat, läßt es abkühlen und leitet während dieser ganzen Zeit sowie noch durch eine weitere halbe Stunde Schwefelwasserstoff ein. Die ganze Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffs beträgt demnach insgesamt 1 bis $1^1/_4$ Stunden. Man filtriert und wäscht, wie in der vorhergehenden Arbeit[3] bei der einfachen Antimonbestimmung beschrieben worden ist. Der im Filterbecher befindliche Niederschlag wird im Aluminiumblock in Sb_2S_3 übergeführt und als solches gewogen.

Tabelle IV.

angewendet mg		ausgewogen mg		gefunden mg	
Sn	Sb[1]	SnO_2[2]	Sb_2S_3	Sn	Sb
6,990	2,664	8,875	3,703	6,990	2,656
4,194	2,664	5,327	3,708	4,196	2,660
4,194	1,065	5,344	1,489	4,209	1,068
1,118	3,996	1,434	5,536	1,129	3,971

Die obenstehende Tabelle IV zeigt die Ergebnisse einiger derart ausgeführter Trennungen.

Mit dem geschilderten Vorgang der Zersetzung des Kupferrons sind zweifellos eine Reihe von Schwierigkeiten gleichzeitig behoben. Die Oxydation erfolgt bis zu dem Grade, daß eine Störung der nachfolgenden Sulfidfällung durch organische Substanz nicht mehr auftritt. Weiters zerfällt das Oxydationsmittel (Perhydrol) durch bloßes Erhitzen, ohne wie die Salpetersäure Eindampfen zu erfordern, das mit der Gefahr des Spritzens verbunden ist. Außerdem tritt keine Bildung von Antimon-

[1] Es wurde dieselbe „Antimon-Mikrolösung" benutzt wie in der vorhergehenden Arbeit.

[2] Nach Abziehen des Gewichts der Filterasche (25 γ).

[3] Siehe S. 223.

säure mit all ihren störenden Begleiterscheinungen auf. Da der ganze Vorgang in neutralem oder ammoniakalischem Medium vor sich geht, ist ein gefahrloses Abdampfen möglich, ohne daß Entstehen flüchtiger Antimonverbindungen zu befürchten ist. Es resultiert schließlich eine annähernd neutrale Lösung, der gerade soviel Salzsäure zugefügt werden kann, als für die Sulfidfällung nötig ist.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß diese Versuche einen neuerlichen Beweis dafür darstellen, wie unerläßlich die Anwendung gleichartiger Taragefäße bei Mikrowägungen ist, zwischen denen oft ein Tag liegt. Ohne dieses Verfahren wäre es nie möglich gewesen, zu den befriedigenden Ergebnissen zu gelangen, wie sie bei den angeführten Versuchen schließlich erzielt worden sind.

III. Vorbereitende Versuche zur Mikroanalyse von Lagermetallegierungen.

Wir bemühten uns, die in dieser Arbeit gewonnenen Erfahrungen bei der quantitativen Mikroanalyse von Legierungen auszuwerten, welche Blei, Kupfer, sehr wenig Eisen und Zink sowie als Hauptmengen Zinn und Antimon enthielten. Zu diesem Zweck wurde die Einwaage der Legierung in einem Porzellantiegel über Nacht in einigen Zehntelkubikzentimetern kalter Salz- und Salpetersäure gelöst, dann in tartrathaltiger Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und nach *Finkener* tropfenweise Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt.[1] Dabei fielen die Sulfide von Pb, Cu, Fe und Zn aus, während Sn und Sb als Sulfosalze in Lösung blieben. Die Sulfide wurden durch ein Porzellanfilterstäbchen filtriert, wobei sich zeigte, daß höchstens wenige Zehntelprozente an Eisen vorhanden sein dürfen, da das Eisensulfid dazu neigt, kolloidal durch das Filter zu gehen. Die Sulfide wurden in heißer Salpetersäure (1 : 1) gelöst, die Lösung in einen samt Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel abgezogen und in diesem nach Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure in der von *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*[2] angegebenen Weise das Blei als $PbSO_4$ gefällt und bestimmt. Aus dem Filtrat wurde das Kupfer in einem Porzellantiegel mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Sulfid durch ein Porzellanfilterstäbchen filtriert, in verdünnter heißer Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und in einem Jenaer Mikrofilterbecher mittels Dibromoxin bestimmt.[3] Im Filtrat des Kupfersulfids wurde der Schwefelwasserstoff durch Eindampfen entfernt, Eisen durch Fällung mit Ammoniak unter

[1] *F. P. Treadwell*: Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II., 11. Aufl. Leipzig und Wien 1930. S. 209.

[2] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*: Mikrochem. **15**, 39 (1934).

[3] *R. Berg* und *H. Küstenmacher*: Mikrochem., *Emich*-Festschr., 26 (1930); Ztschr. anorg. allg. Chem. **204**, 215 (1932); *F. Hecht* und *R. Reißner*: Mikrochem. **17**, 127 (1935).

Anwendung eines Porzellanfilters vom Zink getrennt und dann nach Lösen des Niederschlages in Salzsäure in einem Jenaer Mikrofilterbecher bei Gegenwart von Ammonacetat mit Oxin gefällt und als Eisenoxychinolat ausgewogen.[1] Das Zink wurde ebenfalls in essigsaurer Lösung als Oxychinolat bestimmt.

Die sulfalkalische Lösung des Zinns und Antimons wurde mit Perhydrol oxydiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und, wie im II. Abschnitt dieser Arbeit beschrieben, die Trennung und Bestimmung beider Metalle durchgeführt. Wesentlich einfacher würde sich die Mikroanalyse ternärer Legierungen, wie z. B. Sn-Sb-Pb oder Sn-Zn-Pb, gestalten, die wohl auf Grund unserer Versuche keine nennenswerten Schwierigkeiten mehr bieten würde.

Die bisher vorgenommenen Versuche sind infolge der durch äußere, insbesondere zeitliche Umstände veranlaßten Unterbrechung noch zu keinem Abschluß gelangt, doch scheinen sie bereits jetzt darauf hinzuweisen, daß der eingeschlagene Weg zum Ziel führt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. *A. Franke* sind wir für seine wirksame Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird nachgewiesen, daß eine Mikrobestimmung des Zinns durch Fällung mit Phenylarsinsäure und Abglühen des Niederschlages zu SnO_2 zumindest bei Anwesenheit fremder Begleitmetalle oder einigermaßen nennenswerter Alkalimengen nicht möglich ist. Ferner wird gezeigt, daß bei Abwesenheit von Fremdmetallen eine Mikrofällung des Zinns mit Ammoniak und Ammonnitrat durch darauffolgendes Verglühen des Niederschlages zu SnO_2 zu brauchbaren Resultaten führt.

Weiterhin wurde eine mikroanalytische Bestimmung des Zinns durch Fällung mit Kupferron und Abglühen des Niederschlages zu SnO_2 ausgearbeitet. Diese Fällung ermöglicht auch in weinsaurer Lösung eine Trennung von Antimon, falls nicht sehr beträchtliche Mengen von Alkalisalzen zugegen sind. Im Filtrat der Zinnfällung kann das Kupferron in ammoniakalischer Lösung mit Perhydrol oxydiert werden, ohne daß Verluste zu befürchten sind. Sodann wird das Antimon als Sb_2S_3 bestimmt.

Ein neuer Typus eines Mikrofilterstäbchens hat sich bei allen genannten Zinnbestimmungen als äußerst nützlich erwiesen.

Auf Grund von vorläufigen Versuchen erscheint es aussichtsreich, die beschriebene mikroanalytische Trennung von Zinn und Antimon bei der mikrogravimetrischen Analyse von Lagermetallen oder ternären Legierungen anzuwenden.

[1] *F. Hecht* und *H. Krafft-Ebing*: l. c.

Summary.

It is proved that it is not possible to carry out a microdetermination of tin, at least in the presence of other accompanying metals or of any considerable quantities of alkalis, by precipitating the tin with phenylarsinic acid and igniting the precipitate. It is shown, furthermore, that a microdetermination of tin by means of ammonia and ammonium nitrate and subsequent ignition of the precipitate to SnO_2 gives reliable results if other metals are absent.

In addition, a microanalytical determination of tin has been developed whereby precipitation is carried out with cupferron and the precipitate is ignited to SnO_2. With the help of this precipitation, tin can also be separated from antimony in tartaric acid solution provided that very considerable amounts of alkali salts are not present. In the filtrate separated from the tin precipitate, cupferron can be oxidized by perhydrol in ammoniacal solution; no losses are to be feared from carrying out this operation. Then antimony is determined as Sb_2S_3.

A new type of micro filter stick has proved extremely useful for all tin determinations mentioned.

It seems to be promising, from preliminary experiments, to apply the microanalytical separation of tin and antimony above described for microgravimetric analysis of bearing-metals or ternary alloys.

Résumé.

Les auteurs montrent, qu'un microdosage de l'étain par précipitation avec l'acide phénylarsinique et par calcination du précipité est impossible, du moins en présence d'autres métaux ou de notables quantités d'alcali. En absence de métaux étrangers, le microdosage de l'étain avec de l'ammoniaque, suivi de la calcination du précipité jusqu'à la formation de SnO_2, donne de bons résultats.

De plus les auteurs développèrent une méthode de microdosage de l'étain par précipitation avec la cupferrone et calcination du précipité jusqu'à la formation de SnO_2. En solution tartrique cette précipitation permet une séparation de l'antimoine, mais seulement en absence de quantités notables de sels d'alcali. Dans le filtrat de la précipitation de l'étain, on peut oxyder la cupferrone en solution ammoniacale avec le perhydrole, sans avoir à craindre quelque perte.

Un nouveau type de microbaguette à filtrer s'est montré très utile pour tous les dosages de l'étain mentionnés.

Les auteurs pensent, qu'il serait utile, d'essayer la séparation microanalytique de l'étain et de l'antimoine décrite ci-dessus pour l'analyse gravimètrique de métaux blancs ou d'alliages ternaires.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Augusti, S. (Lab. Chimico del R. Istit. Tecn. Commerc. Mercantile, Salerno): Sulla reazione fra sali rameici ed acido bromidrico e sua utilizzazione per il riconoscimento microchimico del catione rameico. Mikrochemie **22**, 139 (1937).

Augusti, S. (ebenda): Sul riconoscimento microchimico del catione rameico con ammoniaca, con acido tartarico e glucosio, con ferrocianuro potassico e con ferrocianuro potassico in presenza di ammoniaca. Mikrochemie **22**, 329 (1937).

Augusti, S. und *Pascalino, Vincenza* (ebenda): Sulla sensibilità delle perle al borace ed al sal di fosforo per il riconoscimento di alcuni cationi. Mikrochemie **22**, 159 (1937).

Cimerman, Ch. und *Wenger, P.* (Lab. d'analyse microchimique de l'Univ. de Genève): I. Micro-séparations du zinc au moyen de l'o-oxyquinoléine en milieu acétique. — II. Microdosage volumétrique du zinc au milieu alcalin. Compt. rend. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève **54**, 98 (1937).

Clark, R. E. D. (Univ. Chem. Laboratory, Cambridge, Engl.): The colorimetric determination of tin by means of toluene-3 : 4-dithiol („dithiol"). Analyst **62**, 661 (1937).

---

[1] 10. Juli 1937 bis 5. Oktober 1937. — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber mikrochemisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Coleman, W. C. und *McCrosky, C. R.* (Dept. of Chem., Syracuse Univ., Syracuse, N. Y.): The quantitative oxydation of colloidal selenium and its application in the volumetric determination of small amounts of selenium. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1458 (1937).

Dubský, J. V. (Brno, Lab. f. anal. Chem. d. Univ.): Über die gegenseitigen Beziehungen zwischen der wissenschaftlichen chemischen Arbeit und der Mikroanalyse. Chem. Weekbl. **34**, 599 (1937).

Dubský, J. V. (Inst. f. analyt. Chem. d. Naturw. Fak. d. Masaryk-Univ., Brno): Die Anwendung organischer Reagenzien und Komplexverbindungen in der analytischen Chemie. Mikrochemie **23**, 24 (1937).

Dubský, J. V. (ebenda): Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie. Mikrochemie **23**, 42 (1937).

Endres, G. und *Kaufmann, L.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss., München): Die Bestimmung kleinster Mengen von Hydroxylamin, Nitrit und Nitrat. Ann. Chem. **530**, 184 (1937).

Erbacher, O. und *Philipp, K.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem): Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors aus dem stabilen Isotop. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 263 (1937). Enthält u. a. einen Phosphor-Ultramikronachweis.

Fritz, H. (Mikrochem. Lab. Ziv.-Ing. Dr. *H. Fritz*, Wien IV.): Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. 2. Mitteilung. Mikrochemie **22**, 168 (1937).

Fritz, H. (ebenda): Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. Mikrochemie **23**, 61 (1937).

Grothe, H. und *Savelsberg, W.* (Metallhüttenmänn. Inst. der Bergakademie Clausthal): Über die analytische Bestimmung des Lithiums. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 81 (1937).

Hoar, T. P. (The metallurgical Laboratories, Univ. of Cambridge, Engl.): The colorimetric determination of copper with sodium diethyldithiocarbamate in the presence of moderate amounts of iron. Analyst **62**, 657 (1937).

Horiuti, J. und *Okamoto, G.* (Inst. of Phys. a. Chem. Res., Komagome, Hongo, Tokyo): Determination of the number of interchangeable hydrogen atoms in complex salts. Sci. Papers of the Inst. of Phys. a. Chem. Res. **31**, 205 (1937).

Hynes, W. A. und *Yanowski, L. K.* (Analyt. Laboratories of Fordham Univ., New York, N. Y.): Studies on the application of salts of complex cations to the microscopic detection of anions. I. Hexamminocobaltic chloride (luteo cobaltammine chloride). Mikrochemie **23**, 1 (1937).

Lindner, R. und *Kirk, P. L.* (Div. of Biochemistry, Univ. of California Med. School, Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. VII. Further investigations on the determination of calcium. Mikrochemie **22**, 291 (1937).

Occleshaw, V. J. (Univ. of Liverpool): The reaction between aqueous silver nitrate and cuprous thiocyanate. An indirect argentometric method for the determination of copper and a „spot" test for silver. Journ. chem. Soc., London (1937), 1438.

Peters, K. und *Lohmar, W.* (Kais. Wilh.-Inst. f. Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr): Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption. Ztschr. physikal. Chem. A. **180**, 51 (1937).

Reich, A. (Keine Ortsangabe): Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis von Kieselsäure und Borsäure. Chem.-Ztg. **61**, 707 (1937).

Reichel, E. (Leoben, Lehrkanzel f. Hüttenchemie u. Techn. Elektrochemie an der Montanist. Hochschule): Zur Kennzeichnung der Leistungsfähigkeit quantitativer Bestimmungsmethoden. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 385 (1937).

Schäfer, H. (Jena): Nachweis und halbquantitative Bestimmung der Borsäure mit Hilfe des Curcuma-Farbstoffs in stark saurer Lösung. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 11 (1937).

Schäfer, H. (ebenda): Über den Nachweis von Zirkon, Titan und Wolfram mit dem Farbstoff der Curcuma-Wurzel in saurer Lösung. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 18 (1937).

Schleicher, A. (Aachen): Die Emissionsspektralanalyse als physikalisches Verfahren der analytischen Chemie. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 94 (1937).

Schröer, E. (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Berlin): Empfindlicher Nachweis von Schwefel durch nascierenden Wasserstoff. Mikrochemie **22**, 338 (1937).

Schwab, G. M. und *Jockers, K.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss., München): Anorganische Chromatographie. Angew. Chem. **50**, 546 (1937).

Scott, A. F. und *Hurley, F. H.*, jun. (Chemistry Dept. of the Rice Inst., Houston, Texas): The nephelometric end-point of atomic weight titrations. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1297 (1937).

Steiger, B. (Fachlabor. f. d. Mineralölindustrie Dr.-Ing. *R. Levi*, Hamburg): Ein Beitrag zur Kenntnis der Oberflächenreaktionen sowie über einige Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln. Mikrochemie **22**, 216 (1937).

Sundar Rao, A. L. (Allahabad, Indien): Studies in the physical and chemical properties of some sugarcane soils. Proc. Indian Acad. Sci. B, **6**, 91 (1937). Spektrographie in leicht modifizierter Art.

Uhl, F. A. (Landw.-chem. Bundesversuchsanst., Wien): Die polarographische Bestimmung des Molybdat- und Phosphat-Ions. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 102 (1937).

Wenger, P., *Cimerman, Ch.* und *Corbaz, A.* (Lab. d'analyse microchimique de l'Univ. de Genève): Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. Compt. rend. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève **54**, 96 (1937).

Treadwell, W. D. und *Vontobel, H.* (Lab. f. anorg. u. analyt. Chemie, Eidg. T. H., Zürich): Über die Titration von Salpetersäure und Salpetersäureestern in konzentrierter Schwefelsäure. Helv. Chim. Acta **20**, 573 (1937). — Zum Teil in Mikromengen.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Anderson, R. S. (Physiol. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.): The attempted use of crystals as calcium electrodes. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1420 (1937). — Zum Teil Verwendung sehr verdünnter Lösungen.

Bennewitz, K. und *Rötger, H.* (Chem. Labor. d. Univ. Jena, Physikal.-chem. Abt.): Verfahren zur qualitativ-halbquantitativen Auswertung von Spektrogrammen bei der Spektralanalyse. Angew. Chem. **50**, 724 (1937). — Zum Teil im Mikrogebiet.

Bobtelsky, M. und *Rappoport, Mélanie* (vorgelegt von *G. Urbain*): La décomposition de l'eau oxygénée en présence d'un complexe cobalti-citrique comme catalyseur. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 234 (1937). Katalysator in sehr großer Verdünnung.

Böhme, H. und *Reichert, B.* (Pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin): Spektrophotometrische Untersuchung von Lichtschutzmitteln. Arch. Pharmaz. **275**, 437 (1937).

Bolland, J. L. (Chem. Dept., Univ. Edinburgh) und *Melville, H. W.* (Colloid Sci. Lab., Cambridge, Engl.): Analysis of ternary gas mixtures by thermal conductivity measurements. Nature **140**, 63 (1937).

Bolland, J. L. und *Melville, H. W.* (The Chemistry Dept., The Univ., Edinburgh; Dept. of Colloid Sci., The Univ. of Cambridge, Engl.): On microthermal conductivity gauges. Trans. Faraday Soc. **33**, 1316 (1937).

Broda, E. (Wien): Natürliche und künstliche Membranen. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 394 (1937).

Butement, F. D. S. und *Terrey, H.* (Sir William Ramsay Laboratories of Inorg. a. Physic. Chem., Univ. Coll., London, W. C. 1): The absorption spectrum of bivalent samarium. Journ. chem. Soc. London (1937), 1112. Halbmikromengen.

Carpéni, G. (vorgelegt von *Urbain, G.*): Sur les constantes de dissociation de l'acide d-gluco-ascorbique et de son produit d'oxydation par l'iode. Spectres d'absorption U. V. de l'acide d-gluco-ascorbique. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 273 (1937). Spektrographische Bestimmungsmethode sehr kleiner Dissoziationskonstanten.

Chomse, H. (Berlin, Chem. Inst. d. Univ.): Über Organo-Phosphore mit anorganischem Grundmaterial. I. (Phosphore auf der Basis von Mono-Erdalkaliphosphaten und freien Phosphorsäuren.) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 140 (1937). Zusätze in Mikromengen.

Chomse, H. (ebenda): Dasselbe. II. (Sauerstoffempfindliche Borsäure-Phosphore.) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 145 (1937). Zusätze in Mikromengen.

Edwards, G. E. (Univ. Coll. of North Wales, Bangor): Equilibrium and kinetic studies on reactions of the *Menschutkin* type in dilute solution. Part I. Suggested explanation of the solvent effect. Trans. Faraday Soc. **33**, 1294 (1937).

Erbacher, O. und *Philipp, K.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie, Berlin-Dahlem): Gewinnung des künstlichen radioaktiven Phosphors aus dem

---

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

stabilen Isotop. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 263 (1937). Enthält u. a. einen Phosphor-Ultramikronachweis.

Grave, G. und *Riehl, N.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem., Berlin-Dahlem; Wissensch. Lab. d. Auer-Gesellschaft, Berlin): Untersuchungen über die Porenweite und das innere Volumen amorpher und kristalliner Stoffe. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 365 (1937).

Grave, G. und *Riehl, N.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chemie u. Elektrochem., Berlin-Dahlem): Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Porenstruktur und des spezifischen Volumens amorpher und kristalliner Stoffe. Naturwiss. **25**, 423 (1937).

Gucker, F. T. jun. und *Munch, R. T.* (Chem. Lab. of the Northwestern Univ., Evanston, Ill.): The nature of calomel vapor. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1275 (1937).

Harendra Kumar Acharya (Physical Chemistry Lab., Univ. Coll. of Sci. and Technology, Calcutta): Properties of activated sugar charcoal coated with various organic substances. Part II. Adsorption of acids. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 188 (1937). Halbmikro- bis Mikromengen werden adsorbiert.

Hückel, W. und *Reimer, F.* (Chem. Inst. d. Univ. u. Techn. Hochsch. Breslau): Die Oberflächenspannung einiger Alkohole der Dekalin- und Hydrindanreihe. Journ. prakt. Chem. **149**, 81 (1937).

Jowett, M. (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): The manometric estimation of volatile substances soluble in water, with special reference to ether. Biochemical Journ. **31**, 1097 (1937).

Kofler, L. (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck): Die Bestimmung der Brechungsexponenten von Schmelzen. Mikrochemie **22**, 241 (1937).

Kolthoff, I. M. und *Noponen, G. E.* (School of Chem. of the Inst. of Technology, The Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Exchange adsorptions on the surface of barium sulfate. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1237 (1937).

Krumholz, P. und *Krumholz, E.* (Chem. Lab. d. Volkshochschule, Wien XVI.): Zur Kenntnis des Diphenylcarbazons. Monatsh. Chem. **70**, 431 (1937). Äquivalentbestimmung mit Halbmikromenge.

Krumholz, P. und *Watzek, H.* (ebenda): Über die Autoxydation von Diphenylcarbazon. Monatsh. Chem. **70**, 437 (1937).

Jenckel, E. und *Hammes, H.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem., Berlin-Dahlem): Über die Größe der Wasserstoffblasen aus Aluminium in Salzsäure. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 415 (1937).

Lachs, H. und *Grosman, H. I.* (Inst. f. anorg. u. physik. Chem. d. freien Univ. Polens, Warschau): Über die Viskosität kupferammoniakalischer Lösungen von Cellulose. Monatsh. Chem. **70**, 302 (1937). Versuche in sehr verdünnten Lösungen.

Lasnitzki, A. und *Oeser, E. A.* (The Univ., Manchester): The radioactivity of potassium prepared from animal tissue. Journ. chem. Soc. London (1937), 1090.

Latarjet, R. und *Husson, A.* (Keine Ortsangabe): Etude physique préalable aux dosages colorimétriques par la réaction de *Liebermann-Burchard*. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 683 (1937).

Longsworth, L. G. (Laboratories of the Rockefeller Inst. f. Med. Research, New York, N. Y.): The densities of mixtures of light and heavy water. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1483 (1937).

Lothian, G. F. (Adam Hilger Ltd., London): A photoelectric method of measuring p_H values with indicator solutions. Trans. Faraday Soc. **33**, 1239 (1937).

Maillet, L. (vorgelegt von *Fabry, Ch.*): Emissions de rayons de *Röntgen* par des tubes à vide, de très petites dimensions, soumis à un courant de haute fréquence. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 231 (1937).

Melville, H. W. (Lab. of Colloid Sci., Cambridge, Engl.) und *Bolland, J. L.* (Chem. Dept., Univ. of Edinburgh): The mercury photosentized exchange reaction of deuterium and phosphine. Proc. Roy. Soc., Ser. A **160**, 384 (1937).

Miley, H. A. und *Evans, U. R.* (The metallurgical Laboratories, Cambridge University, Engl.): The passivity of metals. Part VIII. The rate of growth of oxide films on iron. Journ. chem. Soc. London (1937), 1295.

Okamoto, G. (Inst. of Phys. a. Chem. Res., Komagome, Hongo, Tokyo): Partition of deuterium between methyl alcohol and water. Inst. Phys. Chem. Research Japan, Sci. Papers **31**, 211 (1937).

Peters, K. und *Lohmar, W.* (Kaiser Wilhelm-Inst. f. Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr): Über die quantitative Trennung der Wasserstoffisotopen durch fraktionierte Desorption. Ztschr. physik. Chem. A **180**, 51 (1937).

Powney, J. und *Addison, C. C.* (British Launderers' Research Assoc., The Laboratory, Hill View Gardens, London N. W. 4): The properties of detergent solutions. Part II. The surface and interfacial tensions of aqueous solutions of alkyl sodium sulphates. Trans. Faraday Soc. **33**, 1243 (1937).

Schleicher, A. (Aachen): Die Emissionsspektralanalyse als physikalisches Verfahren der analytischen Chemie. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 94 (1937).

Shridhar Sarvottam Joshi und *Dushyant Narasingasa Solanki* (Electrochemistry Section, Chem. Laboratories, Benares Hindu Univ., Benares): The influence of streng electrolytes and mercuric chloride on the conductivity of aqueous benzoic acid. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 323 (1937). Versuche in stark verdünnten Lösungen.

Sternberg, H. (Wien): Über die Grundlagen der Mikro-Wägetechnik. Mikrochemie **22**, 187 (1937).

Straumanis, M. (mit *Mankovičs, E.*) (Riga, Analytisch-chemisches Lab. d. Univ. Lettlands): Die Löslichkeit von Cu-Ionen in $Cd[Hg(CNS)_4]$. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 201 (1937).

Sturtevant, J. M. (Sterling Chem. Lab. of Yale Univ., New Haven, Conn.): Calorimetric investigations of organic reactions. I. Apparatus and method. The inversion of sucrose and the decomposition of diacetone alcohol. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1528 (1937). Temperaturfeinmessung.

Tanaka, Y., Kambara, Sh. und *Hirakawa, K.* (Lab. of Rubber Chemistry and Technology, Tôkyô Kôgyô Dagaku (Tôkyô Univ. Coll. of Technology): The oil resistance of rubber, V—VII. Journ. Soc. chem. Ind.

Japan **40**, 263 B (1937). In Betracht kommt nur „V. The thermal effect of vapours on rubber".

Thiele, H. (Kiel): Über Salzbildung und Basenaustausch der Graphitsäure. Kolloid-Ztschr. **60**, 1 (1937). Zum Teil mit Halbmikromengen.

Tovborg Jensen, A. (Kopenhagen, Chem. Lab. d. Kgl. Vet.-og Landbohøjskole): Über die Ausscheidung von Calciumfluorid aus übersättigten Lösungen. Ztschr. physik. Chem. A **180**, 93 (1937). Enthält mikroskopische Beobachtungen.

Trenner, N. R. (Frick Chemical Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.): A gas density belance for determination of the absolute density of protium-deuterium mixtures and other gases. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1391 (1937).

Twigg, G. H. (Dept. of Colloid Sci., The Univ., Cambridge, Engl.): The estimation of hydrogen deuteride by means of the microthermal conductivity gauge. Trans. Faraday Soc. **33**, 1329 (1937).

Vold, R. D. (Chem. Lab. of the Univ. of California, Berkeley, Calif.): A calorimetric test of the solubility equation for regular solution. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1515 (1937). Kalorimeter mit Temperaturfeinmessung.

Weber, U. v. (Karlsruhe): Racemisierungsversuche an schwer racemisierbaren Stoffen im Gaszustand. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **233**, 295 (1937). Enthält ein Mikropolarisationsverfahren.

Wieland, H. und *Zilg, W.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. d. Wiss., München): Über einige induzierte Reaktionen, im besonderen über die Aktivierung der Oxalsäure. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XLVII. Ann. Chem. **530**, 257 (1937). Zum Teil Mikromengen.

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Annau, E. und *Mahr, I.* (Inst. f. med. Chemie der Univ. Szeged): Über Dehydrierung der Brenztraubensäure. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 248 (1937). Pyruvat- und Akzeptorlösungen stark verdünnt.

Antener, I. (Lab. des Eidg. Gesundheitsamts, Bern): Darstellung und Eigenschaften des Osazones der Dehydro-ascorbinsäure. Helv. chim. Acta **20**, 742 (1937). Mikro-Kristallbilder.

Asahina, Y. und *Kusaka, T.* (Pharmaz. Inst. d. Univ. Tokio): Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXIII. Mitteilung: Über ein neues Depsid, die Boninsäure; Synthese der Boninsäure und der Homosekikasäure. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1815 (1937). Mikro-Kristallbilder.

Asahina, Y. und *Nogami, H.* (Pharmaz. Inst. d. Univ. Tokio): Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXI. Mitteilung: Über die Glomellifersäure (I. Mitteilung). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1498 (1937). Mikropräparativ.

Atma Ram und *Dhar, N. R.* (Chem. Laboratories, Allahabad Univ., Indien): Photopolymerisation of formaldehyde to reducing sugars in vitro. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 151 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Barkan, G. und *Schales, O.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Chemischer Aufbau und physiologische Bedeutung des „leicht abspaltbaren" Bluteisens. 13. Mitteilung in der Reihe der Eisenstudien. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 96 (1937).

Berger, H., (Köln-Ludwigshafen): Einige Neuerungen bei der Ausführung der organischen Elementaranalyse nach dem Halbmikroverfahren. Chem. Fabrik **10**, 396 (1937).

Brandt, W. (Chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ. Breslau): Eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Harnstoffmengen. Mikrochemie **22**, 181 (1937).

Briner, E. und *Perrottet, E.* (Lab. de Chim. technique, théorique et d'Electrochimie de l'Univ. de Genève): Résultats complémentaires sur l'action catalytique de l'ozone dans l'oxydation des aldéhydes: influence du peracide. Compt. rend. Soc. Phys. et Hist. nat. Genève **54**, 101 (1937). Ozon in Mikromengen.

Brunner, O. und *Kleinau, W.* (I. Chem. Univ.-Lab., Wien): Zur Kenntnis der Netzhautstoffe. V. Isolierung von Vitamin C aus der Netzhaut. Monatsh. Chem. **70**, 374 (1937). Halbmikropräparativ.

Burrows, H., Cook, J. W., Roe, Edna Margaret Frances und *Warren, F. L.* (Research Inst., The Royal Cancer Hosp. [Free], London): Isolation of $\Delta^{3:5}$-androstadiene-17-one from the urine of a man with a malignant tumour of the adrenal cortex. Biochemical Journ. **31**, 950 (1937). Zum Teil halbmikro- bis mikropräparativ.

Butenandt, A. und *Dannenbaum, H.* (Kais. Wilh.-Inst. für Biochemie, Berlin-Dahlem und Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Danzig-Langfuhr): Über die Ausscheidung von Cholesterin im Harn. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 151 (1937). Halbmikropräparativ.

Butenandt, A. und *Goergens, C.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Danzig-Langfuhr und Kais. Wilh.-Inst. für Biochemie, Berlin-Dahlem): Über α- und β-Oestradiol. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 129 (1937). Halbmikro- bis mikropräparativ. Zwei Mikrophotogramme.

Butenandt, A., Schramm, G. und *Kudßus, H.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Danzig-Langfuhr und Kais. Wilh.-Inst. für Biochemie, Berlin-Dahlem): Über die Bromierung von Δ^4-Cholestenon-(3), Cholestandion-(3,6) und Δ^4-Cholestendion-(3,6). Ann. Chem. **531**, 176 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Butenandt, A., Tscherning, K. und *Dannenberg, H.* (Kais.Wilh.-Inst. für Biochemie, Berlin-Dahlem): Über epi-Aetiocholandiol-3,17 aus Männerharn. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 205 (1937). Halbmikropräparativ.

Butler, G. C. und *Marrian, G. F.* (Dept. of Biochemistry, Univ. of Toronto, Toronto, Canada): The isolation of pregnane-3,17,20-triol from the urine of women showing the adrenogenital syndrome. Journ. biol. Chemistry **119**, 564 (1937). Halbmikropräparativ.

Cândea, C. und *Macovski, E.* (Lab. de Chim. de l'Ecole Polytechn. de Timişoara, Rumänien): Une réaction colorée pour les amines aromatiques. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 1398 (1937).

Cohen, A. und *Warren, F. L.* (The Research Inst., Royal Cancer Hosp. [Free], London, S. W. 3): The synthesis of compounds related to the sterols, bile acids, and oestrus-producing hormones. Part XI. A "diene-synthesis" of phenanthrene and hydrophenanthrene derivatives. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1315. Zwei mikropräparative Angaben.

Doering, H. (Univ.-Kinderklinik Freiburg i. Br.): Zur Bestimmung des Jods in organischen Substanzen. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1887 (1937). Halbmikro- bis Makromethode.

Eegriwe, E. (Riga, Univ., Analyt. Lab.): Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen IV. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).

Felix, K. und *Mager, A.* (Inst. f. vegetat. Physiol. d. Univ. Frankfurt a. M.): Über Clupein. VIII. Mitteilung. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 111 (1937). Enthält halbmikropräparative Angaben und eine leicht modifizierte Anwendung bekannter Mikroanalysenmethoden.

Fink, H. (Landw.-tierärztl. Fak. d. Univ. Berlin und Inst. f. Gärungsgewerbe): Über die Isolierung der natürlichen Harnporphyrine. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1477 (1937).

Fischer, F. und *Eysenbach, H.* (Chem. Lab. der Univ. Freiburg i. Br.): Eine neuartige enzymatische Hydrierung der Fumarsäure. Ann. Chem. **530**, 99 (1937). Farbstofflösungen sehr stark verdünnt.

Fischer, H. und *Bub, K.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Über Phäoporphyrinogen a_5. Phylloerythrinogen und Versuche zur Inaktivierung des Chlorophylls und seiner Derivate. Ann. Chem. **530**, 213 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Fischer, H. und *Endermann, F.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Synthese des Tetra-imido-ätio-porphyrins. (IV. Mitteilung über Imidoporphyrine.) Ann. Chem. **531**, 245 (1937). Enthält halbmikropräparative Angaben.

Fischer, H. und *Herrle, K.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Über Anhydrochlorine, Rhodorhodin und katalytische Reduktion von Porphyrinen zu Chlorinen. (79. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle. Ann. Chem. **530**, 230 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Fischer, H. und *Kahr, K.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule München): Neue Purpurine und Chlorine durch oxydativen Abbau des Chlorophylls. Ann. Chem. **531**, 209 (1937). Enthält halbmikropräparative Angaben.

Ford, E. G. und *Wallis, E. S.* (Frick Chem. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J.): Molecular rearrangements in the sterols. II. The constitution of the isomeric ethers of cholesterol. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1415 (1937).

Freudenberg, K. und *Boppel, H.* (Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg): Bemerkungen über die Methylierung von Polysacchariden. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1542 (1937). Enthält Bemerkungen zur Mikromethoxylbestimmung.

Goswami, M. und *Shaha, A.* (Dept. of Applied Chem., Univ. Coll. of Sci. a. Technology, Calcutta): Analytical uses of *Neßler's* reagent.

Part III. Estimation of formaldehyde, pyrogallol, tannic and gallic acids, their absolute oxygen values. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 208 (1937). Enthält eine Mikrobestimmung von Formaldehyd.

Greene, R. D. und *Black, A.* (Biolog. Laboratories, E. R. Squibb & Sons, New Brunswick, N. J.): Crystalline vitamin B_1 from natural sources. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1395 (1937). Endprodukt in Mikromengen.

György, P. (Babies' and Children's Hosp., and the Dept. of Pediatrics, School of Med., Western Reserve Univ., Cleveland, O.): Attempts to isolate the anti-egg injury factor (Vitamin H). Journ. biol. Chemistry **119**, XLIII (1937).

Hattori, Sh. und *Hayashi, K.* (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tokyo, Iwata-Inst. f. Pflanzenbiochemie, Tokyo): Studien über Anthocyane. II. Über die Farbstoffe aus den roten Herbstblättern von einigen Acer-Arten. Acta phytochim. Jap. **10**, 129 (1937).

Hayashi, K. (Iwata-Inst. f. Pflanzenbiochemie, Tokyo): Studien über Anthocyane. III. Über den Farbstoff aus den scharlachroten Blüten von *Lycoris radiata*. Acta phytochim. Jap. **10**, 139 (1937). Mikrokristallbilder.

Holtz, P. (Greifswald, Pharmakolog. Inst. d. Univ.): Oxydo-reduktionskatalytische Entstehung von Histamin aus Histidin. Naturwiss. **25**, 589 (1937).

Ionescu-Matiu, A. und *Popescu, C.* (Lab. de Chim. gén., Fac. de Pharmac., Bucarest): Une modification de la méthode *Nicloux* pour le microdosage de l'alcool éthylique. Emploi d'un indicateur. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 911 (1937).

Jacobs, W. A. und *Craig, L. C.* (Laboratories of the Rockefeller Inst. f. Med. Research, New York): The veratrine alkaloids. I. The degradation of cevine. Journ. biol. Chemistry **119**, 141 (1937). Zum Teil mikro- und halbmikropräparativ.

Jacobs, W. A. und *Craig, L. C.* (ebenda): The veratrine alkaloids. II. Further study of the basic degradation products of cevine. Journ. biol. Chemistry **120**, 447 (1937). Halbmikropräparative Angaben.

Jowett, M. (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): The manometric estimation of volatile substances soluble in water, with special reference to ether. Biochemical Journ. **31**, 1097 (1937).

Kar, B. C. (Chem. Lab., Dacca Univ., Bengalen): Oxidation of phenols by means of hydrogen peroxide in presence of inorganic catalysts. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 291 (1937). Enthält eine spektrophotometrische Bestimmung geringer Purpurogallinmengen.

Kar, B. C. (ebenda): Oxydative deamination of the amino-acids. Journ. Indian chem. Soc. **14**, 381 (1937). Qualitative Versuche mit Halbmikromengen.

Klinc, L. (Physiol. Inst. d. Univ. Ljubljana, Jugoslawien): Beitrag zur mikrochemischen Buttersäurebestimmung. Mikrochemie **23**, 60 (1937).

Kuhn, R. und *Desnuelle, P.* (Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chemie): Über die Aminosäuren des gelben Ferments. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1907 (1937).

Kutzelnigg, A., (Technol. Inst. d. Hochsch. f. Welthandel, Wien): Der Nachweis wasserunlöslicher Farbstoffe durch Mikrosublimation. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 345 (1937).

Lacourt, Alice (vorgelegt von *M. Delépine*): Le microdosage volumétrique de l'oxygène (procédé *ter Meulen*). Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 280 (1937).

Lieben, F. und *Tandler, R.* (mit *Weiß, P.*) (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Über die Einwirkung von Brom auf Proteine. Biochem. Ztschr. **292**, 82 (1937). Enthält eine Halbmikrobromierung.

Madhab Chandra Nath (Biochem. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ. Dacca, Bengalen): Darstellung und Analyse von Artosten-amid-platin-chlorid: eine neue Methode zur Ermittlung der Zahl der Kohlenund Wasserstoffatome in Stenonen. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 76 (1937).

Maeda, Sh. (Chem. Inst. d. kais. Univ. Osaka): Über die chemische Natur des Papains. Bull. chem. Soc. Japan **12**, 319 (1937). Enthält eine colorimetrische Mikromethode zur Tryptophanbestimmung.

Mason, H. L., Hoehn, W. M., McKenzie, B. F. und *Kendall, E. C.* (Section of Biochem., The Mayo Foundation, Rochester, Minn.): Chemical studies of the suprarenal cortex. III. The structures of compounds A, B and H. Journ. biol. Chemistry **120**, 719 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Micheel, F., Dietrich, H. und *Bischoff, G.* (Org. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ. Münster i. W.): Über die Neurotoxine aus Giften von Cobraarten. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 157 (1937).

Moore, Elinor und *Wilson, D. W.* (Dept. of Physiol. Chem., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.): Nitrogenous extractives of scallop muscle. I. The isolation and a study of the structure of octopine. Journ. biol. Chemistry **119**, 573 (1937). Mikrophotogramm.

Mueller, J. H. (Dept. of Bacteriology and Immunology, Harvard Med. School, Boston, Mass.): Pimelic acid as a growth accessory for the diphtheria bacillus. Journ. biol. Chemistry **119**, 121 (1937). Enthält mikropräparative Angaben.

Ouchakov, M. I., Epifansky, P. F. und *Tchinaéva, A. D.* (Wiem. Inst. Gorky pour la médecine expérimentale. Laboratoire pour chimie des hormones et des stérines): La 3-épi-oxy-éthyo-allo-cholyl-isohexyl-cétone. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 1390 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Ouchakov, M. I. und *Lutenberg, A. I.* (ebenda): Oxyde de déhydroandrostérone. Bull. Soc. chim. France (5), **4**, 1394 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Reichel, L. und *Eisenlohr, K. H.* (Org.-chem. Lab. der Techn. Hochsch. Karlsruhe): Zur Kenntnis des α-Elaterins. Ann. Chem. **531**, 287 (1937). Enthält Mikrokristallbilder.

Roth, H., (Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg, Inst. f. Chem.): Mikro-Elementaranalyse organischer Verbindungen. Angew. Chem. **50**, 593 (1937).

Ruzicka, L. und *Plattner, Pl. A.* (Zürich, Org.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochsch.): Sexualhormone XXIII. Über die Einwirkung von

Selendioxyd auf Δ^5-Androstendiol. Helv. chim. Acta **20**, 809 (1937). Zum Teil mikropräparativ.

Ruzicka, L., Schellenberg, H. und *Goldberg, M. W.* (ebenda): Polyterpene und Polyterpenoide CXII: Dehydrierungen in der Azulenreihe. Helv. chim. Acta **20**, 791 (1937). Eine Mikromethylierung.

Schales, O. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Ein wasserlösliches c-Hämin aus Blut. II. Mitteilung: Die chromatographische Anreicherung des c-Hämins und sein Verhalten bei der Enteisenung. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1874 (1937). Zwei halbmikropräparative Angaben.

Semerano, G. und *Rao, I. S.* (Istituto di Chim. Fisica della R. Univ., Padova): La microanalisi quantitativa delle miscele degli acidi fumarico e maleico. Mikrochemie **23**, 9 (1937).

Somogyi, M. (Lab. of the Jewish Hosp. of St. Louis, St. Louis): Detection and quantitative determination of small amounts of glucose in mixtures containing maltose. Journ. biol. Chemistry **119**, 741 (1937).

Sonderhoff, R. und *Thomas, H.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss., München): Die enzymatische Dehydrierung der Trideutero-essigsäure. Ann. Chem. **530**, 195 (1937).

Steiger, Marguerite und *Reichstein, T.* (Lab. f. org. Chem., Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Über Bestandteile der Nebennierenrinde IX. (Die Funktion des letzten Sauerstoffatoms.) Helv. chim. Acta **20**, 817 (1937). Großenteils mikropräparativ.

Stekol, J. A. und *Hamill, W. H.* (Dept. of Chem., Fordham Univ., New York): On the non-labile deuterium of amino acids subjected to treatment in the medium of dilute deuterium oxide. Journ. biol. Chemistry **120**, 531 (1937). Halbmikrodeuteriumbestimmung in organischen Deuteriumverbindungen.

Thiele, H. (Kiel): Über Salzbildung und Basenaustausch der Graphitsäure. Kolloid-Ztschr. **80**, 1 (1937). Zum Teil mit Halbmikromengen.

Waelsch, H. und *Busztin, A.* (Med.-chem. Inst. d. Deutsch. Univ., Prag): Über die fermentative Bildung von Benzamid und Hippursäure. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 135 (1937). Enthält eine Modifikation der Halbmikromethode von *Folin* und *Flanders*.

White, A. und *Stern, K. G.* (Labor. of Physiol. Chem., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): Studies on the constitution of insulin. II. Further experiments on reduced insulin preparations. Journ. biol. Chemistry **119**, 215 (1937). Modif. Versuch im *Warburg*-Apparat.

Wieland, H. und *Kotzschmar, A.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss., München): Über das Flügelpigment der Kohlweißlinge. III. Ann. Chem. **530**, 152 (1937). Großenteils mikropräparativ.

Wieland, H. und *Zilg, W.* (ebenda): Über einige induzierte Reaktionen, insbesondere über die Aktivierung der Oxalsäure. Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XLVII. Ann. Chem. **530**, 257 (1937). Zum Teil Mikromengen.

Zechmeister, L. und *Cholnoky, L. v.* (Chem. Inst. d. Univ. Pécs): Untersuchungen über den Paprikafarbstoff. X. Ann. Chem. **530**, 291 (1937).

Zechmeister, L. und *Tuzson, P.* (ebenda). Über das Polyen-Pigment der Orange. II. Mitteilung: Citraurin. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1966 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ. Mikrokristallbilder.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Adler, E., Calvet, F. und *Günther, G.* (Biochem. Inst. d. Univ. Stockholm): Zur Kenntnis der Glycerinaldehydhemmung des glykolytischen Kohlenhydratabbaus. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 40 (1937).

Almásy, F. (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Zürich): Über die Isolierung krebserregender Substanzen unter Verwendung spektrographischer Hilfsmethoden. Biochem. Ztschr. **291**, 421 (1937).

Almquist, H. J. (Div. of Poultry Husbandry, Univ. of Calif. Coll. of Agriculture, Berkeley, Calif.): Further studies on the antihemorrhagic vitamin. Journ. biol. Chemistry **120**, 635 (1937). Unter anderem Beschreibung eines Mikrodestillationsapparates.

Annau, E. und *Straub, F. B.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Szeged): Über die Oxydation der C_4-Dicarbonsäuren durch Gewebe. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 252 (1937). Zum Teil mit Halbmikromengen.

Apprich, K. und *Urban, F. F.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Reduktionsvermögen der Schwefelkörper in Exsudaten. Biochem. Ztschr. **292**, 360 (1937).

Armstrong, W. D. und *Brekhus, P. J.* (Lab. of Physiol. Chem., Med. School and School of Dentistry, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Chemical constitution of enamel and dentin. I. Principal components. Journ. biol. Chemistry **120**, 677 (1937).

Bailey, K. (Biochem. Dept., Imp. Coll. of Sci. and Technol., South Kensington, London, S. W. 7): The sulphur distribution of proteins. Biochemical Journ. **31**, 1396 (1937). Enthält eine kritische Gegenüberstellung verschiedener Cystinbestimmungsmethoden.

Baker, Zelma (Biochem. Res. Foundation of the Franklin Institute, Philadelphia, Pa.): Glutathione and the *Pasteur* reaction. Biochemical Journ. **31**, 980 (1937).

Barkan, G. und *Schales, O.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Chemischer Aufbau und physiologische Bedeutung des „leicht abspaltbaren" Bluteisens. 13. Mitteilung in der Reihe der Eisenstudien. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 96 (1937).

Barrenscheen, H. K. und *Jachimowicz, Th.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Zur Frage der Konstitution der Adenosintriphosphorsäure. II. Biochem. Ztschr. **292**, 350 (1937).

Bates, R. W. (Carnegie Inst. of Washington, Station for Exp. Evolution, Cold Spring Harbor): A rapid method for quantitative determination of tryptophane. Journ. biol. Chemistry **119**, VII (1937).

Benham, G. H. (Dept. of Physiol., Bioch. and Pharmacol., Univ. Coll.,

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med. Siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

London): Distribution of urea in blood and aqueous humour. Biochemical Journ. **31**, 1157 (1937). Anwendung einer leichten Modifikation der Methode von *Ranganathan* und *Sastri*.

Berend, N. und *Fischer, Marie* (Physiol. Inst. d. Petrus Pázmány-Univ., Budapest): Über die Resorption des Vitamins C. Modifizierung der Methode *Tillmans* für die Bestimmung der Ascorbinsäure in farblosen Körperflüssigkeiten. Biochem. Ztschr. **291**, 221 (1937).

Bergmann, M., Fruton, J. S. und *Fraenkel-Conrat, H.* (Laboratories of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York): On proteolytic enzymes. XV. Regarding the general nature of intracellular proteolytic enzymes. Journ. biol. Chemistry **119**, 35 (1937).

Bezssonoff, N. und *Woloszyn, M.*, Mme. (Clinique infantile de la Fac. de méd., Straßburg i. E.): L'influence des anions sur l'oxydation de la vitamine C. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 884 (1937).

Borgen, D. R. und *Elvehjem, C. A.* (Dept. of Agric. Chemistry, Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Factors affecting the determination of inorganic iron in animal tissues. Journ. biol. Chemistry **119**, 725 (1937).

Brodie, B. B. und *Friedman, M. M.* (Dept. of Pharmacol., New York Univ. Coll. of Med., New York): The determination of thiocyanate in tissues. Journ. biol. Chemistry **120**, 511 (1937).

Campbell, W. A. und *Hanna, Marion* I. (Dept. of Med., Univ. of Toronto, Canada): The determination of nitrogen by modified *Kjeldahl* methods. Journ. biol. Chemistry **119**, 1 (1937). Unter anderem mikrochemisch.

Caujolle, F. (Keine Ortsangabe): L'élimination biliaire du molybdène. Bull. Soc. chim. biol. **19**, 827 (1937).

Chargaff, E. (College of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., New York): The occurrence in mammalian tissue of a lipid fraction acting as inhibitor of blood clotting. Science **85**, 548 (1937).

Christiani, A., (Inst. f. med. Kolloidchem. d. Univ. Wien): Neue Ergebnisse chemischer Krebsforschung. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 338 (1937).

Cohen, Ph. P. (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Studies in ketogenesis. Journ. biol. Chemistry **119**, 333 (1937).

Cowell, S. J. (St. Thomas's Hosp. Med. School and the Medical Unit, Univ. Coll. Hosp., London): The excretion of calcium by the large intestine of the rabbit. Biochemical Journ. **31**, 848 (1937).

Crismer, R. (Lab. de Chim. physiol., Inst. Léon Fredericq, Liége): Dosage photométrique de l'ammoniaque au moyen d'un réactif nouveau. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1000 (1937).

Damodaran, M. und *Sivaramakrishnan, Palghat M.* (Univ. Biochemical Lab., Chepauk, Madras): New sources of urease for determination of urea. Biochemical Journ. **31**, 1041 (1937). Geringe Modifikationen.

Dewan, J. G. und *Green, D. E.* (Inst. of Biochemistry, Cambridge, Engl.): Coenzyme-linked reactions between dehydrogenase systems. Biochemical Journ. **31**, 1074 (1937).

Dieckmann, H. und *Mohr, H.* (Biolog. Abt. des Reichsgesundheitsamtes, Berlin-Dahlem): Die manometrische Bestimmung von Gärungskohlensäure im Zweipuffersystem. Biochem. Ztschr. **292**, 332 (1937).

Dixon, M. (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): The measurement of tissue glycolysis in serum. Biochemical Journ. **31**, 924 (1937).

Dixon, M. und *Lutwak-Mann, Cecilia* (ebenda): Aldehyde mutase. Biochemical Journ. **31**, 1347 (1937).

Domanski, Th. J. (Dept. of Chem., Graduate School, New York Univ., New York, and the Chemical Lab. of the Medical Center, Jersey City): Isolation of vinyl ether (divinyl oxide) from human tissues. Journ. biol. Chemistry **119**, 69 (1937).

Dworaczek, E. und *Barrenscheen, H. K.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Über die chemische Umsetzung der glatten Muskulatur. I. Mitteilung zur Chemie der glatten Muskulatur (Muskelmagen von Taube und Huhn). Biochem. Ztschr. **292**, 388 (1937). Halbmikropräparative Angaben.

Ebina, T. und *Nakamura, T.* (Med. Klinik von Prof. Dr. T. Kumagai an der Tôhoku-Univ., Sendai): Über den Stoffwechsel der säurefesten Bazillen. I. Mitteilung: Über Atmung und Glykolyse. Tôhoku Journ. of Exp. Med. **31**, 60 (1937).

Elliott, K. A. C., Greig, Margaret und *Benoy, Marjorie P.* (Biochem. Research Foundation of the Franklin Inst., Philadelphia, Pa.): The metabolism of lactic and pyruvic acids in normal and tumour tissues. III. Rat liver, brain and testis. Biochemical Journ. **31**, 1003 (1937).

Elliott, K. A. C. und *Greig, Margaret* (ebenda): Dasselbe. IV. The formation of succinate. Biochemical Journ. **31**, 1021 (1937).

Fenn, W. O. und *Goettsch, Marianne* (Dept. of Physiol., School of Med. and Dentistry, The Univ. of Rochester, Rochester, N. Y., and the Dept. of Biol. Chem., Coll. of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., New York): Electrolytes in nutritional muscular dystrophy in rabbits. Journ. biol. Chemistry **120**, 41 (1937). Geringfügige Modifikationen bekannter Methoden.

Fischer, Marie (Physiol. Inst. d. kgl. ung. P. Pázmány-Univ., Budapest): Das Verhalten der Ascorbinsäure gegenüber Hämoglobin. Über die Bindungsweise der Ascorbinsäure in den roten Blutkörperchen. Biochem. Ztschr. **292**, 16 (1937).

Fischer, Marie (ebenda): Die Oxydation der Ascorbinsäure durch peroxydatische Systeme. Die Wirkung der Hämoglobinderivate auf die Ascorbinsäure. Biochem. Ztschr. **292**, 271 (1937).

Fisher, R. B. und *Wilhelmi, A. E.* (Dept. of Biochemistry, Oxford, Engl.): The metabolism of creatine. I. A micro method for the determination of creatine and creatinine. Biochemical Journ. **31**, 1131 (1937).

Fisher, R. B. und *Wilhelmi, A. E.* (ebenda): The metabolism of creatine. II. The conversion of arginine into creatine in the isolated rabbit heart. Biochemical Journ. **31**, 1136 (1937). Enthält Beobachtungen bei vorerwähnter Methode.

Gaebler, O. H. und *Abbott, L. De F.* jun. (Dept. of Laboratories, Henry Ford Hosp., Detroit): The picrate precipitate of serum ultrafiltrates. Journ. biol. Chemistry **119**, XXXVI (1937). Mikro- bis halbmikropräparativ.

Green, D. E., Dewan, J. G. und *Leloir, L. F.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): The β-hydroxybutyric dehydrogenase of animal tissues. Biochemical Journ. **31**, 934 (1937).

Gruzewska, Z. und *Roussel, G.* (Keine Ortsangabe): La recherche du cuivre dans les protéines hépatiques. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 957 (1937).

Harrassowitz, H., (Gießen): Die Verteilung des Kaliums in der Natur. Kali **31**, 124 (1937). Übersicht, insbesondere biologischchemisch.

Hawthorne, J. R. und *Harrison, D. C.* (Dept. of Biochemistry, Queen's Univ., Belfast): Mannose as a possible precursor of ascorbic acid in the tissues of the rat. Biochemical Journ. **31**, 1061 (1937).

Heck, Kathryn, Brown, W. H. und *Kirk, P. L.* (Div. of Biochemistry, Univ. of California School of Med., Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. IX. Determination of blood glucose. Mikrochemie **22**, 306 (1937).

Helferich, B., Grünler, S. und *Gnüchtel, A.* (Chem. Lab. d. Univ. Leipzig): Über Emulsin. XXX. Die fermentative Spaltung von 6-Halohydrin-β-d-glucosiden und verwandten Verbindungen. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 85 (1937). Spaltungen mit Halbmikromengen.

Hoffman, W. S. (Dept. of Physiol. Chem., Chicago Med. School, Chicago, Ill.): A photometric method for the determination of potassium in minute amounts of serum. Journ. biol. Chemistry **119**, L (1937).

Holden, R. F. jun. (Hosp. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York): Determination of fermentable blood sugar by gasometric measurement of the carbon dioxide formed by the action of yeast. Journ. biol. Chemistry **119**, 347 (1937).

Holtz, P. und *Triem, G.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Greifswald): Histidinabbau durch Ascorbinsäure und Thioglykolsäure. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 5 (1937). Halbmikromethode.

Horwitt, M. K. und *Cowgill, G. R.* (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): The effects of minute amounts of lead on the animal organism. Journ. biol. Chemistry **119**, LI (1937). Enthält eine Mikromethode.

Imai, I. (Physiol.-chem. Inst. Okayama): Über das Vorkommen der 3-Oxy-7-ketocholansäure und der Cheno-desoxycholsäure in der Meerschweinchengalle. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 65 (1937). Zwei halbmikropräparative Angaben.

Jalowy, B. und *Malczynski, St.* (Inst. d'histologie de l'Univ. Jean Casimir; Inst. de pathol. génér. et expérim. de l'Univ. Jean Casimir, Lwów): Étude histochimique des graisses neutres et des lipoïdes du derme irradié d'animaux normaux, d'animaux hypernéphrectomisés et d'animaux ayant subi un jeûne prolongé. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 1090 (1937).

Janke, A. und *Siedler, V.* (Inst. f. biochem. Technol. a. d. Techn. Hochsch. Wien): Beiträge zur Kenntnis der Aceton-Butanolgärung. Biochem. Ztschr. **292**, 101 (1937).

Jowett, M. und *Quastel, J. H.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): The effects of ether on brain oxidations. Biochemical Journ. **31**, 1101 (1937).

Kahane, E. und *Lévy, Jeanne* (Keine Ortsangabe): Recherches sur la biochimie de la choline et de ses dérivés. VI. Apparition de la choline dans les substances biologiques. La choline du sperme. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 959 (1937).

Kassell, Beatrice (Dept. of Chem., New York State Psychiatric Inst. and Hosp., New York): Some observations on the determination of cystine and methionine in proteins. Journ. biol. Chemistry **119**, LVI (1937). Kritische Arbeit.

Keys, Ancel (Div. of Biochemistry, The Mayo Clinic and The Mayo Foundation, Rochester, Minn.): The microdetermination of chlorides in biological materials. Presentation of a method and an analysis of its use. Journ. biol. Chemistry **119**, 389 (1937).

Kotake, Y. (Biochem. Inst. d. Med. Fak. d. kais. Univ. Osaka): Studien über den intermediären Stoffwechsel des Tryptophans. XXVII. *Kotake, Y.* und *Gotō, S.* (mit *Hamada, T., Tanaka, K.* und *Kotake, Y.*, jun.): Über die Konfigurationsänderungen des d-Tryptophans im Tierkörper. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 41 (1937). Zum Teil mikrochemisch.

Kurosawa, T. (Pediatric. Dept., Fac. of Med., Tôhoku Imp. Univ., Sendai): The *Arakawa* reaction and the sodium content of human milk. Tôhoku Journ. exp. Med. **31**, 81 (1937).

Kurosawa, T. (ebenda): The *Arakawa* reaction and the potassium content of human milk; and the sodium chlorine and the sodium potassium content. Tôhoku Journ. exp. Med. **31**, 106 (1937).

Lajos, S. und *Gerendás, M.* (Med.-diagnost. Klinik und Inst. f. allg. u. anorg. Chem. d. kgl. ung. Franz-Joseph-Univ., Szeged, Ungarn): Spektrographische Untersuchung des Vitamins „P" (Citrin) und anderer flavonartiger Stoffe. Biochem. Ztschr. **291**, 229 (1937). Versuche mit verdünnten Lösungen.

Laki, K. (Inst. f. med. Chem., Univ. Szeged): Über das Redoxpotential des Systems: Oxalessigsäure-l-Äpfelsäure. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 63 (1937).

Laki, K. (ebenda): Malic dehydrogenase. Biochemical Journ. **31**, 1113 (1937).

Lichtman, A. L. (Dept. of Physiol., Cornell Univ. Med. Coll., New York City): Fatty acids and glucose in the blood of depancreatized dogs. Journ. biol. Chemistry **120**, 35 (1937).

Lindner, R. und *Kirk, P. L.* (Div. of Biochemistry, Univ. of California Med. School, Berkeley, Calif.): Quantitative drop analysis. VII. Further investigations on the determination of calcium. Mikrochemie **22**, 291 (1937).

Lindner, R. und *Kirk, P. L.* (ebenda): Quantitative drop analysis. VIII. Determination of phosphorus. Mikrochemie **22**, 300 (1937).

Magne, H. und *Rémy, P.* (Keine Ortsangabe): Les actions toxiques élémentaires de quelques corps générateurs d'acide chlorhydrique par hydrolyse. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1092 (1937).

Malloy, Helga, T. und *Evelyn, K. A.* (Dept. of Med., McGill Univ. Clinic, Royal Victoria Hosp., Montreal, Canada): The determination of bilirubin with the photoelectric colorimeter. Journ. biol. Chemistry **119**, 481 (1937).

Mann, Ph. J. G. und *Quastel, J. H.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): The oxidation of choline by rat liver. Biochemical Journ. **31**, 869 (1937).

McClendon, J. F., Bratton, A. C. und *White, R. V.* (Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minnesota Med. School, Minneapolis, Minn.): Determination of iodine in ten cc. of blood by burning in platinum combustion tube with screw feed, and distillation. Journ. biol. Chemistry **119**, LXVII (1937).

Mason, M. F. und *Evers, R.* (Dept. of Biochemistry, Vanderbilt Univ. School of Med., Nashville, Tenn.): Observations on the proteolytic activity of the sera of dogs with experimental uremia. Journ. biol. Chemistry **119**, 735 (1937). Halbmikro- bis Mikromethoden.

Meunier, P. (Keine Ortsangabe): Sur le dosage de l'acide ascorbique des tissus par l'indophénol: Un procédé de colorimétrie cinétique. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 877 (1937). Halbmikro- bis mikrochemisch.

Meyerhof, O., Kissling, W. und *Schulz, W.* (Inst. f. Physiol. am Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg): Über die Reaktionsgleichungen der alkoholischen Gärung. Untersuchungen zum Gärtest von *O. Warburg* und *W. Christian*. Biochem. Ztschr. **292**, 25 (1937).

Michel, H. O. (Dept. of Biochem., Duke Univ. School of Med., Durham, North Carolina): A spectrophotometric method for the determination of methemoglobin in hemoglobin solutions. Journ. biol. Chemistry **119**, LXIX (1937).

Nalin Bandhu Das (Inst. of Med. Chem., Univ. of Szeged): Identity of lactic and malic dehydrogenases. Biochemical Journ. **31**, 1116 (1937).

Nalin Bandhu Das (ebenda): Studies on the inhibition of the succinic and lactic-malic dehydrogenases. Biochemical Journ. **31**, 1124 (1937). Unter anderem Hydrierungsapparat beschrieben.

Needham, Dorothy M. und *Pillai, R. K.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Coupling of dismutation with esterification of phosphate in muscle. Nature **140**, 64 (1937).

Nomura, K. (Inst. of Physiol., Sendai, Japan): Influence of hydrogen ion concentration on the tissue respiration of mouse and rabbit *in vitro*, attention being paid to the buffer potency of the tissue. Tôhoku Journ. exp. Med. **31**, 19 (1937).

Palmer, J. W., Smyth, Elizabeth, M. und *Meyer*, K. (Dept. of Ophthalmology, Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York): On glycoproteins. IV. The estimation of hexosamine. Journ. biol. Chemistry **119**, 491 (1937).

Prebluda, H. J. und *McCollum, E. V.* (Biochem. Lab., School of Hyg. a. Publ. Health, the Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md.): A chemical reagent for the detection and estimation of vitamin B_1. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXIX (1937).

Rapoport, S. (Laboratorien des S. Canning Childs-Spitals u. -Forschungsinstitutes in Wien): Über eine stufenphotometrische Modifikation der Phosphoglycerinsäurebestimmung. Biochem. Ztschr. **291**, 429 (1937).

Reeves, R. E. und *Anderson, R. J.* (Dept. of Chemistry, Yale Univ., New Haven, Conn.): The chemistry of the lipoids of tuberculose bacilli. XLIX. The colorimetric determination of phthiocol. Journ. biol. Chemistry **119**, 543 (1937).

Robinson, H. W., Price, J. W. und *Hogden, Corinne G.* (The Children's Hosp. Research Foundation and the Dept. of Pediatrics, Coll. of Med., Univ. of Cincinnati, Cincinnati): The estimation of albumin and globulin in blood serum. I. A study of the errors involved in the filtration procedure. Journ. biol. Chemistry **120**, 481 (1937).

Rosenthal, H. G. (Anorg.-chem. Lab. der Deutsch. Univ., Prag): Über die polarographische Bestimmung der disulfidischen und der Sulfhydrylgruppe in biologischen Substanzen. Mikrochemie **22**, 233 (1937).

Rutenber, Ch. B. und *Andrews, J. C.* (Dept. of Physiol. Chem., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia): Studies on the *Benedict-Denis* procedure for the determination of total sulfur in biological materials. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXXVI (1937).

Samec, M. (Chem. Inst. d. König Alexander-Univ., Ljubljana, Jugoslawien): Über die Wirkung von α-Malzamylase auf einige Stärkesubstanzen. 5. Mitteilung: Über enzymatische Amylolyse in der von *M. Samec* und *E. Waldschmidt-Leitz* begonnenen Untersuchungsreihe. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 117 (1937). Enzyme und Ausbeuten in Mikro- bis Halbmikromengen.

Schäffner, A. (Inst. f. Biochemie der Deutsch. Techn. Hochsch., Prag): Über die Phosphorylierung von Hexose durch Hefeauszüge. (7. Mitteilung über die Enzyme der Gärung.) Ztschr. physiol. Chem. **248**, 159 (1937). Größtenteils mit Mikromengen.

Scheuring, H. (Pharmakol. Inst. d. Joh. Kasimir-Univ., Lwów, Polen): Untersuchungen über den Mechanismus der Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum. I. Mitteilung: Die Wirkungen des Chloroforms auf Oxalatplasma. Biochem. Ztschr. **291**, 385 (1937).

Scheuring, H. (ebenda): Untersuchungen über den Mechanismus der Thrombinaktivierung durch Chloroform im Plasma und Serum. II. Mitteilung: Die Wirkungen des Chloroforms auf Serum. Biochem. Ztschr. **292**, 1 (1937).

Schmidt, E. G., Schmulowitz, M. J., Szczpinski, A. und *Wylie, H. B.* (Dept. of Biol. Chem., Univ. of Maryland School of Med., and the Univ. Hosp. Lab., Baltimore, Md.): The phenol and imidazole content of the blood. Journ. biol. Chemistry **120**, 705 (1937). Enthält auch einen Mikroextraktionsapparat.

Sendroy, J., jun. (Hosp. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York): Microdetermination of chloride in biological fluids, with solid silver iodate. I. Gasometric analysis. Journ. biol. Chemistry **120**, 335 (1937).

Sendroy, J., jun. (ebenda): Dasselbe. II. Titrimetric analysis. Journ. biol. Chemistry **120**, 405 (1937).

Sendroy, J., jun. (ebenda): Dasselbe. III. Colorimetric analysis. Journ. biol. Chemistry **120**, 419 (1937).

Sheppard, F. und *Everett, M. R.* (Dept. of Biochem., Univ. of Oklahoma Med. School, Oklahoma City): Determination of carbohydrates in proteins. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXXIX (1937).

Spencer, H. C. (Dept. of Biochem., Univ. of Nebraska Coll. of Med., Omaha, Nebr.): Microdetermination of collagen. Journ. biol. Chemistry **119**, XCII (1937).

Spencer, H. C., Morgulis, S. und *Wilder, Violet M.* (ebenda): A micromethod for the determination of gelatin and a study of the collagen content of muscles from normal and dystrophic rabbits. Journ. biol. Chemistry **120**, 257 (1937).

Stevens, Ch. D., (Cincinnati, O.): Determination of iodine in biological materials. A simplified technique. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1074 (1937).

Stotz, E., Harrer, C. J. und *King, C. G.* (Dept. of Chemistry, Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, O.): A study of "ascorbic acid oxidase" in relation to copper. Journ. biol. Chemistry **119**, 511 (1937).

Sullivan, M. X. und *Hess, W. C.* (Chemo-medical Res. Inst., Georgetown Univ., Washington): The effect of aldehydes on the quantitative determination of cysteine and cystine. Journ. biol. Chemistry **120**, 537 (1937).

Venning, Eleanor H. (McGill Univ. Clinic, Royal Victoria Hosp., Montreal, Canada): Gravimetric method for the determination of sodium pregnandiol glucuronidate (an excretion product of progesterone). Journ. biol. Chemistry **119**, 473 (1937). Halbmikrochemisch.

Venning, Eleanor H., Evelyn, K. H., Harkness, E. V. und *Browne, J. S. L.* (Dept. of Medicine, McGill Univ. Clinic, Royal Victoria Hosp., Montreal, Canada): The determination of estrin in urine with the photoelectric colorimeter. Journ. biol. Chemistry **120**, 225 (1937).

Wajzer, J. und *Lippmann, R.* (Lab. de physiol. générale de la Sorbonne, Paris): Mode d'action du phosphate sur le métabolisme anaérobie du muscle isolé. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1010 (1937).

Warburg, O. und *Christian, W.* (Kais. Wilh.-Inst. f. Zellphysiol., Berlin-Dahlem): Abbau von *Robison*ester durch Triphospho-Pyridin-Nucleotid. Biochem. Ztschr. **292**, 287 (1937). Zum Teil mikropräparativ und mikroanalytisch.

Weygand, F., Dr. (Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Inst. f. Chemie, Heidelberg): Das gelbe Ferment (Flavinenzym). Chem.-Ztg. **61**, 545 (1937). Übersicht.

Willstätter, R. und *Rohdewald, M.* (Chem. Lab. d. Bay. Akad. Wiss., München): Über die erste Phase der Gärung durch Hefe. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 269 (1937). Endprodukte in Halbmikromengen.

Winnek, Ph. S. und *Smith, A. H.* (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ., New Haven, Conn.): The determination of bromine in biological substances. Journ. biol. Chemistry **119**, 93 (1937).

Woker, G. und *Antener, I.* (Lab. f. physik.-chem. Biologie der Univ. Bern): Zur Kenntnis der Ascorbinsäurereaktionen. Helv. chim. Acta **20**, 732 (1937).

Young, L. (Lab. of Biol. Chem., Washington Univ. School of Med., St. Louis): The effect of pyocyanine on the metabolism of cerebral cortex. Journ. biol. Chemistry **120**, 659 (1937).

Zacherl, M. K. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Graz): Untersuchungen über den Kreatin- und Kreatininstoffwechsel. IV. Isolierung von Kreatinin neben Kreatin aus Rinderblutserum. Ztschr. physiol. Chem. **248**, 69 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Zimmet, Don und *Dubois-Ferrière, H.* (Lab. de physiol. et de chimie physiol. de l'Univ. de Genève): Essai de localisation histo-chimique de la vitamine C dans les organes lymphoïdes (amygdale, appendice). Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 996 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Abels, J. C. (Dept. of Chemistry, New York Univ. Coll. of Medicine, New York): A simple method for the determination of acetone in blood and urine. Journ. biol. Chemistry **119**, 663 (1937).

Andes, J. E. (Morgantown, W. Va.) und *Myers, V. C.*, (Cleveland, O.): Guanidine-like substances in blood. I. Colorimetric estimation and normal values. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1147 (1937).

Andes, J. E. (Lab of Clin. Pathol., West-Virginia Univ. Med. School, Morgantown, W. Va.): The determination of blood creatine with 3,5-dinitrobenzoic acid as a color reagent. Journ. biol. Chemistry **119**, III (1937).

Andes, J. E. (Morgantown, W. Va.), *Linegar, Ch. R.* (Washington, D. C.) und *Myers, V. C.* (Cleveland, O.): Guanidine-like substances in the blood. II. Blood guanidine in nitrogen retention and hypertension. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1209 (1937).

Bleyer, B., Diemair, W. und *Fischler, F.* (unter Mitarbeit von *Arnold, F.* und *Bickel, H.*) (Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie, München): Zur Zubereitung der Nahrung und deren ernährungsphysiologischen Bedeutung. III. Mitteilung: Der Histobasengehalt verschiedener ungerösteter Vegetabilien. Biochem. Ztschr. **292**, 301 (1937).

Bodansky, A. (Lab. Division, Hosp. for Joint Diseases, New York): Notes on the determination of serum inorganic phosphate and serum phosphatase activity. Journ. biol. Chemistry **120**, 167 (1937).

Boyd, E. M. (Kingston, Canada): The oxidative micro-estimation of plasma total lipid. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 956 (1937).

Boyd, E. M. und *Murray, R. B.* (ebenda): The partition of urea in blood. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1232 (1937). Geringfügige Modifikationen bekannter Methoden.

Campbell, W. A. und *Hanna, Marion I.* (Dept. of Med., Univ. of Toronto, and The Medical Service, Toronto General Hosp., Toronto, Canada): The albumin, globulins, and fibrinogen of serum and plasma. Journ. biol. Chemistry **119**, 15 (1937).

Chabanier, H., Guillaumin, Ch.-O., Laudat, M., Lévy, M., Paget, M. und *Vaille, C.* (Keine Ortsangabe): A propos du chlore sanguin. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 800 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften. Siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

Davies, J. A. V. (Boston, Mass.): A microflocculation test for syphilis. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 959 (1937).

Dozois, K. P. und *Hachtel, F. W.* (Baltimore, Md.): The electrophoretic mobility of human erythrocytes. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1252 (1937).

Dulière, W.-L. und *Minne, R.* (Fondation médicale Reine Elisabeth, Bruxelles): Détermination titrimétrique des protéïnes dans le sérum humain. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 1042 (1937). Halbmikromethode.

Farmer, L. (New York, N. Y.): A method for the quantitative determination of urobilinogen in the urine. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1277 (1937).

Haslewood, G. A. D. und *King, E. J.* (The British Post-graduate Medical School, London): The estimation of bilirubin in blood plasma. Biochemical Journ. **31**, 920 (1937).

Heiduschka, A. und *Ober, H.* (Inst. f. Lebensm.- u. Gärungschemie d. Sächs. Techn. Hochsch. in Dresden): Photometrische Methode zur Bestimmung des Kaliumgehaltes im Blute. Biochem. Ztschr. **292**, 191 (1937).

Higounet, H. (Lab. du Dr. Letulle, Paris): Note sur l'utilisation d'un anticoagulant antiferment en vue de la détermination de la réserve alcaline du plasma. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 843 (1937).

Hoffman, W. S. (Dept. of Physiol. Chem., Chicago Medic. School, Chicago): A rapid photoelectric method for the determination of glucose in blood and urine. Journ. biol. Chemistry **120**, 51 (1937). Mikrobestimmung für Blut.

Hoffman, W. S. (ebenda): The photoelectric determination of potassium in minute quantities of serum. Journ. biol. Chemistry **120**, 57 (1937).

Hubbard, R. S. und *Russell, Nellie M.* (Buffalo General Hosp. and the Univ. of Buffalo Med. School, Buffalo): The fructose content of spinal fluid. Journ. biol. Chemistry **119**, 647 (1937). Leicht modifizierte Anwendung bekannter Methoden.

Jenke, M. und *Bandow, F.* (Med. Klin. d. Univ. Freiburg i. Br.): Über die Verwertbarkeit der Schwefelsäure-Fluorescenzreaktion der Gallensäuren zur quantitativen Bestimmung der Gallensäuren im Blut, Stuhl und Harn. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 16 (1937).

Jonnard, R. (Lab. de Biol. animale du P. C. B.): Réfractométrie interférentielle du sérum de cancéreux. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 893 (1937).

Kamlet, J. (Brooklyn, N. Y.): A combined microdetermination of calcium and phosphorus in blood serum. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 966 (1937).

Larsen, K. (Kopenhagen): Chemical demonstration of small amounts of blood in the urine. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 935 (1937).

Latarjet, R. und *Husson, A.* (Keine Ortsangabe): Etude physique préalable aux dosages colorimétriques par la réaction de *Liebermann-Burchard*. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 683 (1937).

Lauersen, F. (I. med. Univ.-Klinik, München): Die praktische Durchführung von Acetonkörperbestimmungen im klinischen Betrieb. Klin. Wchschr. **16**, 1187 (1937).

Lindqvist, T. (Med. Klin. d. Akad. Krankenhauses Uppsala): Untersuchungen über das Vitamin A bei Pneumonie. Klin. Wchschr. **16**, 1345 (1937).

Lorant, St. und *Herzog, A.* (I. med. Klinik, Dtsch. Univ., Prag): Zur Bestimmung des Ätherschwefels im Serum und Harn. Biochem. Ztschr. **292**, 98 (1937).

Lund, H. (Hyg. Inst. d. Univ. Kopenhagen): Eine quantitative und spezifische Methode zur Ascorbinsäuretitration im Harn und zur Bestimmung des Schwellenwertes. Klin. Wchschr. **16**, 1085 (1937).

Mělka, J., und *Mělka, L.*, (Physiol. Inst. d. Komenský-Univ., Bratislava, ČSR): Über den Ascorbinsäuregehalt in den menschlichen Tonsillen. Klin. Wchschr. **16**, 1217 (1937).

Neuweiler, W., (Univ.-Frauenklinik Bern): Über den Flavingehalt der Frauenmilch. Klin. Wchschr. **16**, 1348 (1937).

Newburger, R. A., (New York, N. Y.): Determination of the icteric index by the acetone method. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1192 (1937).

Newton, Eleanor B. (Dept. of Biochem., Cornell Univ. Med. School, New York City): A chromogenic tungstate and its use in the determination of the uric acid of blood. Journ. biol. Chemistry **120**, 315 (1937).

Obermer, E., und *Milton, R.*, (London, England): The estimation of cholesterol in blood. Supplementary notes on a method utilizing the *Bernoulli* reaction. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 943 (1937).

Paget, M. (Lab. de chim. biol. de la Fac. libre de Médecine de Lille): A propos de la détermination et de la valeur du rapport chloré érythroplasmatique. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 787 (1937).

Paget, M. und *Pierrart, G.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. libre de médecine et de pharmacie de Lille): Contribution à l'étude du dosage du cholestérol sanguin. Recherches sur la précipitation du complexe cholestérol-digitonoside en milieu hydro-acétone-trichloréthylénique. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 654 (1937).

Pijoan, M. und *Eddy, E.* (Boston, Mass.): Ascorbic acid content of red cells and plasma. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1227 (1937).

Popper, H., Mandel, E. und *Mayer, E.* (I. med. Univ.-Klinik, Wien): Schnellmethode zur Beurteilung der Urämie als Ersatz der Reststickstoffbestimmung. Klin. Wchschr. **16**, 987 (1937).

Popper, H., Mandel, E. und *Mayer, Helene* (ebenda): Zur Kreatininbestimmung im Blute. Biochem. Ztschr. **291**, 354 (1937).

Quick, A. J. und *Leu, Madeleine* (Dept. of Pharmacology, Marquette Univ. School of Med., Milwaukee): Quantitative determination of prothrombin. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXXI (1937).

Rappaport, F. (Inst. f. allg. u. exper. Pathologie d. Univ. Wien und Laboratorien des S. Canning Childs-Spitals und -Forschungsinstitutes, Wien): Verfeinerung der maßanalytischen Bestimmung des Rest-N im Blute ohne Destillation. Klin. Wchschr. **16**, 1190 (1937).

Rappaport, F. und *Reifer, I.* (ebenda): Eine maßanalytische Methode zur Bestimmung des Zuckers in 0,01 ccm Blut (Serum usw.). Klin. Wchschr. **16**, 1392 (1937).

Reiser, L. (Lab. of Agric. Chem., The Ohio State Univ., Columbus, O.): The lipid analysis of human thoracic duct lymph. Journ. biol. Chemistry **120**, 625 (1937).

Rose, A. R., Schattner, F. und *Exton, W. G.* (Lab. and Longevity Service of the Prudential Company of America, Newark): Partition and determination of blood lipids. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXXIV (1937).

Schwarzacher, W. (Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ. Graz): Der spektralanalytische Nachweis von Metallen im Gewebe. Wien. klin. Wchschr. **50**, 1321 (1937).

Sendroy, J. jun. (Hosp. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York): Note on errors in the analysis of chloride in albuminous urine. Journ. biol. Chemistry **120**, 441 (1937).

Sullivan, M. X., Howard, H. W. und *Hess, W. C.* (Chemo-Medical Research Inst., Georgetown Univ., Washington): The estimation of cystine in finger nail clippings with hydrolysis for one hour. Journ. biol. Chemistry **119**, 721 (1937).

Tropp, C. und *Hofmann, A.* (Med. u. Nervenklinik Würzburg): Untersuchungen über die Fehlerquellen bei der quantitativen Harn-Porphyrinbestimmung. Biochem. Ztschr. **292**, 74 (1937).

Végh, P. v. (Med. Klinik d. Stephan Tisza-Univ., Debrecen, Ungarn): Blutkreatininbestimmung mit Hilfe des *Lange-Roth*schen Photometers. Biochem. Ztschr. **292**, 189 (1937).

Vigliani, E. C., und *Libowitzky, H.* (Med. Klinik d. Kgl. Univ., Turin und Org.-Chem. Inst. der Techn. Hochsch. München): Über Porphyrine im Harn und im Kot. Klin. Wchschr. **16**, 1243 (1937).

Watson E. M. und *Barber, A. S.* (London, Canada): An apparatus for microtitrations especially adapted for the estimation of blood iodine. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 972 (1937).

Westenbrink, H. G. K. und *Goudsmit, J.* (Amsterdam, Lab. voor Physiol. Chem. der Universiteit): The determination of aneurin (= vitamin B_1) in urine by the thiochrome method. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 803 (1937).

Wilken, W. (Med. Klinik d. Univ. Freiburg i. Br.): Lassen sich Gallensäuren im Urin Gesunder nachweisen? Klin. Wchschr. **16**, 1350 (1937).

Woodard, Helen, Q. (New York, N. Y.): A modification of the *Bodansky* method for the determination of inorganic phosphate. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1287 (1937).

Wrenn, H. T. (New York, N. Y.): Rapid and accurate methods for the determination of urea nitrogen in blood and urine by direct nesslerization. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 1040 (1937).

Zuckerkandl, F. (Lab. de pathol. expérimentale et comparée de la Fac. de méd., Paris): Le pouvoir antifluorescent du sérum humain vis-à-vis de quelques sels de fluorescéine. Compt. rend. Soc. Biologie **125**, 804 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Böhme, H. und *Reichert, B.* (Pharmaz. Inst. d. Univ. Berlin): Spektrophotometrische Untersuchung von Lichtschutzmitteln. Arch. Pharmaz. **275**, 437 (1937).

Boutaric, A. und *Gautier, J. A.* (Keine Ortsangabe): Recherches sur les propriétés antioxygènes des substances antithermiques. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 938 (1937).

Danckwortt, P. W. und *Hotzel, J.* (Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule Hannover): Bestimmung der *Tillmans*schen Chloraminzahl bei ätherischen Ölen. Arch. Pharmaz. **275**, 468 (1937).

Flotow, E. (Staatl. Landesstelle f. öffentl. Gesundheitspflege, Dresden): Beitrag zur Alkoholbestimmung nach *Widmark* II. Pharm. Zentralhalle **78**, 389 (1937).

Garratt, D. C. (L. C. C. Chemical Laboratories, County Hall, London S. E.): The determination of small quantities of strychnine in the presence of caffeine (compound syrup of glycerophosphates). Analyst **62**, 538 (1937).

Horwitt, M. K. und *Cowgill, G. R.* (Lab. of Physiol. Chem., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): A titrimetric method for the quantitative estimation of lead in biological material. Journ. biol. Chemistry **119**, 553 (1937).

Kofler, A. (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck): Mikroskopische Untersuchung der Mutterkornalkaloide. II. Ergotinin, Ergotoxin und Sensibamin. Arch. Pharmaz. **275**, 455 (1937).

Micheel, F., Dietrich, H. und *Bischoff, G.* (Org. Abt. d. Chem. Inst. d. Univ. Münster i. W.): Über die Neurotoxine aus Giften von Cobraarten. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 157 (1937).

Neugebauer, W. (Gerichtl.-med. Inst. d. Deutsch. Univ., Prag): Technik und forensische Bedeutung des Blutalkoholnachweises nach *Widmark*. Mikrochemie **22**, 145 (1937).

Power, Marschelle H. (Div. of Biochemistry, The Mayo Foundation, Rochester, Minn.): A volumetric method for the determination of acacia in serum. Journ. biol. Chemistry **119**, LXXVIII (1937).

Quitmann, E. (Hyg. Inst. der Reichshauptstadt Berlin): Über die Bestimmung von Schwefelwasserstoffspuren in der Luft. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 241 (1937).

Roberg, M. (Chem. Lab. der Firma Dr. Madaus & Co. in Radebeul bei Dresden): Entgegnung zur Bemerkung von *Kuhn, A.* und *Schäfer, G.* (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck) in Arch. Pharmaz. **275**, 477 (1937). Arch. Pharmaz. **275**, 478 (1937). Polemik. Enthält Hindeutung auf Nachweis von Saponin durch Hämolyse im Kapillarbild.

Roche Lynch, G. (St. Mary's Hospital, London, W. 1): Bemerkung zur vorstehenden Notiz von *Elsdon, G. D.* und *Stubbs, J. R.*: The detection of inhaled hydrocyanic acid. Analyst **62**, 540 (1937).

---

[1] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Schwarzacher, W. (Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ. Graz): Der spektralanalytische Nachweis von Metallen im Gewebe. Wien. klin. Wchschr. **50**, 1321 (1937).

Thomas, H. A. (Imp. Chem. Industries Ltd. [Dyestuffs Group] Hexagon House, Blackley, Manchester): Dyestuffs for developing latent finger prints. Analyst **62**, 539 (1937).

Wrede, K. (Gießen): Wer soll und kann Alkoholbestimmungen im Blut ausführen? Chem.-Ztg. **61**, 669 (1937).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie, Agrikulturchemie, Nahrungsmittelchemie.[1]

Alcock, R. S. (Govt. Laboratory, Clement's Inn Passage, London, W. C. 2): The determination of boric acid in foodstuffs. Analyst **62**, 522 (1937). Halbmikromengen werden bestimmt.

Bunce, E. H. (118 Queen's Gate, South Kensington, London S. W. 7): The occurrence of copper in preserved peel (citron, orange and lemon) and in glacé cherries. Analyst **62**, 664 (1937).

Gaffron, H. (Kais. Wilh.-Inst. f. Biologie in Berlin-Dahlem): Wirkung von Blausäure und Wasserstoffperoxyd auf die *Blackman*sche Reaktion in *Scenedesmus*. Biochem. Ztschr. **292**, 241 (1937).

Ghimicescu, G. (Lab. d'Hygiène, Oradea, Rumänien): Micro-dosage des sucres dans le vin. Mikrochemie **22**, 201 (1937).

Ghimicescu, G. (ebenda): Micro-dosage colorimétrique du fer dans le vin, et ses proportions dans quelques vins naturels de Roumanie. Mikrochemie **22**, 208 (1937).

Ghimicescu, G. (ebenda): Micro-dosage du pouvoir réducteur total du vin, et l'établissement de l'indice calorique ou de la valeur alimentaire du vin. Mikrochemie **22**, 315 (1937).

Ghimicescu, G. (ebenda): La valeur du non-dosé du vin. Mikrochemie **22**, 321 (1937).

Ghimicescu, G. (ebenda): Le micro-dosage colorimétrique de l'alcool dans la bière. Mikrochemie **22**, 326 (1937).

Griebel, C. und *Zeglin, H.* (Preuß. Landesanstalt f. Lebensm.-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chemie, Berlin-Charlottenburg): Zum Nachweis geringer Mengen Pektin im Speisequarg. Ztschr. Unters. Lebensm. **74**, 16 (1937).

Griffiths, J. G. A. (Government Lab., Clement's Inn Passage, London W. C. 2): Quantitative microscopical analysis of feeding-stuffs. I. Determination of rye, wheat and barley starches in mixtures. "Ground oats" mixtures. Analyst **62**, 510 (1937).

Haehn, H., Glaubitz, M. und *Groß, W.* (Inst. f. Gärungsgewerbe d. Univ. Berlin): Zur Frage der Vergärbarkeit der Dextrine (Amylohexaose und verschiedene Heferassen). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1492 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene. Siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Harrassowitz, H., (Gießen): Die Verteilung des Kaliums in der Natur. Kali **31**, 124 (1937). Übersicht, insbesondere biologisch-chemisch.

Hazslinszky, B., (Mikroskop. Lab. der kgl. ung. Chem. Reichsanstalt, Budapest): Zur mikroskopischen Untersuchung des Zimtes. Ztschr. Unters. Lebensm. **74**, 37 (1937).

Hill, R. (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Oxygen evolved by isolated chloroplasts. Nature **139**, 881 (1937).

Huszák, St. (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Szeged): Über die Funktion des Peroxydase-Systems der Pflanzen. Ztschr. physiol. Chem. **247**, 239 (1937).

Johnson, S. W. und *Zilva, S. S.* (Division of Nutrition, Lister Inst., London): The relation between the rate of enzymic oxidation and the stereochemical structure of ascorbic acid and its analogues. Biochemical Journ. **31**, 1366 (1937).

Kisser, J. und *Lohwag, K.* (Wien): Histochemische Untersuchungen an verholzten Zellwänden. Mikrochemie **23**, 51 (1937).

Kögl, F. (Utrecht): Wirkstoffprinzip und Pflanzenwachstum. Naturwiss. **25**, 465 (1937). Übersicht.

Kubo, H. (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tokyo): Studien über die Atmung von *Azotobacter chroococcum* mit besonderer Berücksichtigung der N_2-Assimilation und CO-Hemmung. Zur Physiologie von *Azotobacter* I. Acta phytochim. Jap. **10**, 219 (1937).

Kubowitz, F. (Kais. Wilh.-Inst. f. Zellphysiologie, Berlin-Dahlem): Über die chemische Zusammensetzung der Kartoffeloxydase. Biochem. Ztschr. **292**, 221 (1937). Enthält eine leicht modifizierte Kupferbestimmung nach *Warburg*.

Lugg, J. W. H. (Nutrition Lab. of the Commonwealth Council for Scientific and Industrial Research, Univ. of Adelaide, South Australia): On the use of mercuric salts and nitrous acid in the colorimetric determination of tyrosine and tryptophan present in solution. Biochemical Journ. **31**, 1422 (1937).

Michel-Durand, E. (Keine Ortsangabe): Dosage des phosphates dans les extraits végétaux. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 931 (1937).

Nagy, Vitéz, L. (Pflanzenschutzlab. des mediz.-chem. Inst. d. Univ. Debrecen): Einfache und schnelle analytische Methoden zur Bestimmung des Wirkungssubstanzgehaltes von Pflanzenschutzmitteln. VII. Mitteilung. Die mikrotitrimetrische Bestimmung des Nicotins in Pflanzenschutzmitteln. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 29 (1937).

Nakamura, H. (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tokyo): Über das Vorkommen der Hydrogenlyase in *Rhodobacillus palustris* und über ihre Rolle im Mechanismus der bakteriellen Photosynthese. Beiträge zur Stoffwechselphysiologie der Purpurbakterien, III. Acta phytochim. Jap. **10**, 211 (1937).

Ohle, W. (Plön, Hydrobiol. Anst. der Kaiser Wilhelm-Ges.): Kolloidgele als Nährstoffregulatoren der Gewässer. Naturwiss. **25**, 471 (1937).

Raoul, Y. (Keine Ortsangabe): Dosage de la tyrosine dans les substances végétales. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 846 (1937).

Roberts, W. L. und *Link, K. P.* (Biochemistry Research Lab., Dept. of Agric. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): A precise method for the determination of coumarin, melilotic acid, and coumaric acid in plant tissue. Journ. biol. Chemistry **119**, 269 (1937).

Runnström, J., *Runnström, Astri* und *Sperber, E.* (Stockholm, Abt. f. exper. Zool. des Zootomischen Institutes): Einfluß der Atmung auf die Permeabilität der Hefezelle für Fluorid. Naturwiss. **25**, 474 (1937).

Runnström, J., *Runnström, Astri* und *Sperber, E.* (ebenda): Einfluß von Cystein auf Atmung und Gärung der Bäckerhefe. Naturwiss. **25**, 540 (1937).

Scheunert, A. und *Reschke, J.* (Veterinärphysiol. Inst. d. Univ. Leipzig): Über die Grünung von Gemüsekonserven im Hinblick auf ihren Vitamin-C-Gehalt. Ztschr. Unters. Lebensm. **74**, 21 (1937).

Schopfer, W.-H. (vorgelegt von *Molliard, M.*): L'action des constituants de l'aneurine sur des levures. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 445 (1937).

Stephenson, Marjory und *Gale, E. F.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): The adaptability of glucozymase and galactozymase in *Bacterium coli*. Biochemical Journ. **31**, 1311 (1937).

von Fellenberg, Th. (Lab. des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern): Die Bestimmung der Saccharose und Melezitose im Honig. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 139 (1937).

Thomae, E. (Chem. Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart): Die mikrochemische Phosphorsäure- und Kalkbestimmung in der Lebensmittelchemie. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 34 (1937).

Thomae, E., (ebenda): Die Bestimmung kleinster Fluormengen in Lebensmitteln. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 150 (1937).

Waser, E. und *Janett, S.* (Zürich): Bestimmung von Extraktionsmittelresten in koffeinfreiem Kaffee. Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **28**, 103 (1937). Mikrochemische Angaben im Anhang.

Yakushiji, E. (Bot. Inst. d. kais. Univ. Tokyo): Untersuchungen über Polyphenolasen. Acta phytochim. Jap. **10**, 63 (1937).

Yakushiji, E. und *Mori, T.* (Iwata-Inst. f. Pflanzenbiochemie und Bot. Inst. d. kais. Univ. Tokyo): Untersuchungen über das Cytochrom bei Isolierung, Eigenschaften und seine Rolle im Reaktionsmechanismus der Zellatmung. Acta phytochim. Jap. **10**, 113 (1937).

Yamagutchi, S. (Tokugawa-Inst. f. Biologie): Über die Oxydation von verschiedenen Phenolkörpern und Phenylendiaminen durch *Bacillus pyocyaneus*. Beiträge zur Atmungsphysiologie der Bakterien. III. Acta phytochim. Jap. **10**, 171 (1937).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Alimarin, I. P. und *Fried, B. I.* (Moskau, Inst. f. Mineralrohstofforschung der S. U.): Ein neues Verfahren zum Nachweis geringer Mengen Niob

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. chem. Ind. Japan. Siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

und Tantal in Mineralien, Gesteinen und Metallen. Mikrochemie **23**, 17 (1937).

Bolman, J. (Leiden, Nederl. Inst. voor wetenschappelijk onderzoek van edelsteenen en paarlen [Rijksmuseum van geologie en mineralogie]): Het onderzoeken van edelsteenen. Chem.-Weekbl. **34**, 496 (1937). Übersicht.

Brammall, A. und *Leech, J. G. C.* (Dept. of Geol., Imp. Coll. of Sci. a. Technol., London S. W. 7): Hydrolysis of rock-forming materials. Nature **139**, 754 (1937).

Brender à Brandis, G. A. (Vortrag): Het petrografisch steenkoolonderzoek. Chem. Weekbl. **34**, 590 (1937). Mikrophotogramme.

Briscoe, H. V. A., Holt, P. F., Matthews, J. W. und *Sanderson, P. M.* (Imp. Coll. of Science a. Technol., London, S. W. 7): Some new characteristic properties of certain industrial dusts. Nature **139**, 753 (1937).

"*D. G. H.*" (Dept. or Scientific and Industrial Research): The investigation of atmospheric pollution. Report and Observations in the year ended March 31st, 1936. Analyst **62**, 547 (1937).

Guillerd, A. und *Etrillard, P.* (Keine Ortsangabe): Persistance de la fluorescéine dans les terres. Influence des formations ferrugineuses. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 77 (1937).

Heller, K., Kuhla, G. und *Machek, F.* (Chem. Lab. d. Deutsch. Univ. in Prag): Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern. II. Mitteilung. Mikrochemie **23**, 78 (1937).

Kieser, K., (Beuel a. Rh.): Über die Prüfung der für photographische Zwecke bestimmten Bromsalze. Angew. Chem. **50**, 596 (1937). Enthält einen Mikro-Thiosulfatnachweis.

Kraus, R., (Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Werk Aussig a. E., ČSR): Bestimmung geringer Mengen Eisen in Quecksilber. Angew. Chem. **50**, 597 (1937).

Löffler, H., (Beh. autoris. Versuchsanstalt f. Heiz-, Gas- und Kältetechnik, Wien): Veröffentlichungen auf dem Gebiete der Gasanalysen im Jahre 1936. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 353 (1937). Übersicht. Enthält auch Mikromethoden.

Peters, K., (Kais. Wilh.-Inst. f. Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr): Technische Edelgasanalyse. Die chemische Fabrik **10**, 371 (1937).

Quasebart, K., (Dir. der Auergesellschaft, Berlin): Chemische Technik im Gebiet der fünften Dezimale. Angew. Chem. **50**, 719 (1937). Übersichtsvortrag.

Rowaan, P. A. und *van Duuren, A. J.* (Amsterdam, Scheikundig Lab. van de Afdeeling Handelsmuseum van het Koloniaal Instituut): Bepaling van het gehalte aan aetherische olie in grondstoffen. Chem. Weekbl. **34**, 534 (1937). Unter anderem Mikroausführung.

Thanheiser, G. und *Maassen, G.* (Düsseldorf, Kais. Wilh.-Inst. für Eisenforschung): Die Anwendung des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium. Naturwiss. **25**, 426 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Abrahamczik, E. (I. chem. Inst., Univ. Wien): Versuch einer Weiterentwicklung des Absorptionsapparates von *Friedrich* für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Mikrochemie **22**, 227 (1937).

Almquist, H. J. (Div. of Poultry Husbandry, Univ. of Calif. Coll. of Agriculture, Berkeley, Calif.): Further studies on the antihemorrhagic vitamin. Journ. biol. Chemistry **120**, 635 (1937). Unter anderem Beschreibung eines Mikrodestillationsapparates.

Bobrański, B. (Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ. Lwów): Über einige Verbesserungen in der Apparatur für die Zentigramm-Elementaranalyse. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 338 (1937).

Bolland, J. L. und *Melville, H. W.* (The Chemistry Dept., The Univ., Edinburgh; Dept. of Colloid Sci., The Univ. of Cambridge, England): On microthermal conductivity gauges. Trans. Faraday Soc. **33**, 1316 (1937).

Canal, F. (Mailand): Über eine kleine Verbesserung an Filterröhrchen mit Glasfritte. Mikrochemie **22**, 250 (1937).

Demassieux, Nathalie und *Federoff, B.* (vorgelegt von *Urbain, G.*): Sur la déshydratation du sulfate double de cuivre et de potassium. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 457 (1937). Verwendung eines besonderen Mikroofens.

Duclaux, J. und *Amat, M.* (Keine Ortsangabe): Ultrafiltres de carborundum. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 315 (1937).

Friedrich, A. (Inst. f. med. Chem. d. Univ., Wien): Über eine zweckmäßige Form der Mikrobüretten. Mikrochemie **22**, 251 (1937).

Heinrich, Fr., und *Schuth, E.*, (Dortmund): Laboratoriumsapparate auf der Achema VIII. Chem.-Ztg. **61**, 716 (1937). Unter anderem mikrochemische Apparate.

Heller, J. (Staatsinst. f. Hygiene, Kraków, Polen): Mikrorespirationsgefäß für bewegliche Objekte. Biochem. Ztschr. **291**, 245 (1937).

Lavietes, P. H. (Dept. of Internal Med., Yale Univ. School of Med., New Haven, Conn.): Anaerobic ultrafiltration. Journ. biol. Chemistry **120**, 266 (1937).

Linderström-Lang, K. (Carlsberg Lab., Kopenhagen): Principle of the Cartesian diver applied to gasometric technique. Nature **140**, 108 (1937).

Maillet, L. (vorgelegt von *Fabry, Ch.*): Emissions de rayons de *Roentgen* par des tubes à vide, de très petites dimensions, soumis à un courant de haute fréquence. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 231 (1937).

Nalin Bandhu Das (Inst. of Med. Chem., Univ. of Szeged): Studies on the inhibition of the succinic and lactic-malic dehydrogenases. Biochemical Journ. **31**, 1124 (1937). Unter anderem Hydrierungsapparat beschrieben.

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med. Siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Pavelka, F. (Chem. Lab. des Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien): Mikroofen. Mikrochemie **22**, 247 (1937).

Powney, J. und *Addison, C. C.* (British Launderers' Research Assoc., The Laboratory, Hill View Gardens, N. W. 4, London): The properties of detergent solutions. Part II. The surface and interfacial tensions of aqueous solutions of alkyl sodium sulphates. Trans. Faraday Soc. **33**, 1243 (1937).

Röscheisen, P. und *Brettner, P.* (Mikroanalyt. Lab. der Fa. C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof und Org.-chem. Inst. der Techn. Hochsch. München): Ein Universal-Mikroexsikkator. Mikrochemie **22**, 254 (1937) und Chem. Fabrik **10**, 321 (1937).

Roure, R., Quevron, L. und *Gense, R.* (vorgelegt von *Cotton, A.*): Comparateur photoélectrique. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 131 (1937).

Schmidt, E. G., Schmulowitz, M. J., Szczpinski, A. und *Wylie, H. B.* (Dept. of Biol. Chem., Univ. of Maryland School of Med., and the Univ. Hosp. Lab., Baltimore, Md.): The phenol and imidazole content of the blood. Journ. biol. Chemistry **120**, 705 (1937). Enthält auch einen Mikroextraktionsapparat.

Strepkov, S. M. (Univ. Samarkand, USSR): Apparat für heiße Extraktionen verschiedener Art. Ztschr. analyt. Chem. **109**, 262 (1937).

Sturtevant, J. M. (Sterling Chem. Lab. of Yale Univ., New Haven, Conn.): Calorimetric investigations of organic reactions. I. Apparatus and method. The inversion of sucrose and the decomposition of diacetone alcohol. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1528 (1937). Temperaturfeinmessung.

Vold, R. D. (Chem. Lab. of the Univ. of California, Berkeley, Calif.): A calorimetric test of the solubility equation for regular solution. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1515 (1937). Kalorimeter mit Temperaturfeinmessung.

Watson, E. M. und *Barber, A. S.* (London, Canada): An apparatus for micro-titrations especially adapted for the estimation of blood iodine. Journ. Lab. clin. Med. **22**, 972 (1937).

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE • E. ABEL-WIEN • F. ALTEN-BERLIN • S. AUGUSTI-SALERNO • A. J. BAILEY-ST. PAUL • R. BERG-KÖNIGSBERG • M. BERGMANN-NEW YORK • E. BEUTEL-WIEN • G. BLIX-UPSALA • J. H. DE BOER-EINDHOVEN • M. BOETIUS-DRESDEN • P. BOGDAN-JASSY • H. BORSOOK-PASADENA • E. R. CALEY-PRINCETON • N. D. COSTEANU-CERNAUTI • O. DAFERT-WIEN • P. W. DANCKWORTT-HANNOVER • G. DENIGÈS-BORDEAUX • H. J. DEUTICKE-BONN • W. DIEMAIR-MÜNCHEN • Z. DISCHE-WIEN • E. DITTLER-WIEN • E. EEGRIWE-RIGA • R. EHRENBERG-GÖTTINGEN • E. EPSTEIN-WIEN • J. ERDÖS-BUDAPEST • H. V. EULER-STOCKHOLM • R. FABRE-PARIS • F. FALTIS-WIEN • A. FISCHER-KOPENHAGEN • H. FISCHER-BERLIN • C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON • A. FRANKE-WIEN • CL. FROMAGEOT-LYON • L. FUCHS-WIEN • N. H. FURMAN-PRINCETON • M. FURTER-ZÜRICH • O. FÜRTH-WIEN • A. GLAZUNOV-PRIBRAM • E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO • W. C. DE GRAAFF-UTRECHT • R. GRENGG-WIEN • PH. GROSS-ISTANBUL • L. HACKSPILL-PARIS • F. L. HAHN-QUITO • M. HAITINGER-WIEN • L. T. HALLETT-ROCHESTER • F. HAUROWITZ-PRAG • PH. B. HAWK-NEW YORK • F. HECHT-WIEN • K. HÖFLER-WIEN • H. HOLTER-KOPENHAGEN • L. VAN ITALLIE-LEIDEN • H. JANSCH-WIEN • G. JOACHIMOGLOU-ATHEN • P. KARRER-ZÜRICH • A. KLEMENC-WIEN • J. KNOP-BRÜNN • A. S. KOMAROWSKY-ODESSA • P. KRUMHOLZ-WIEN • H. LEITMEIER-WIEN • K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN • G. G. LONGINESCU-BUCURESTI • G. LUNDE-STAVANGER • G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON • K. L. MALJAROFF-MOSKAU • H. MARK-WIEN • A. MARTINI-ROSARIO • A. MAYRHOFER-WIEN • J. MEYER-BRESLAU • G. V. MIKÓ-DEBRECEN • A. V. MURALT-BERN • K. NOSAKA-TOKIO • F. PANETH-LONDON • W. PAULI-WIEN • F. RAPPAPORT-WIEN • P. RÂY-CALCUTTA • L. ROSENTHALER-BERN • O. RUFF-BRESLAU • L. RUZICKA-ZÜRICH • K. SAKAGUCHI-TOKIO • E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS • T. SASAKI-TOKIO • G. SCHENCK-HEIDELBERG • H. SCHMALFUSS-HAMBURG • A. SCHÖBERL-WÜRZBURG • E. SCHULEK-BUDAPEST • J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN • M. SHIOIRI-TOKIO • G. F. SMITH-URBANA • S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN • G. SPACU-CLUJ • E. SPÄTH-WIEN • L. W. STAPLES-OREGON • E. STARKENSTEIN-PRAG • A. J. STEENHAUER-LEIDEN • A. STOCK-BERLIN • N. STRAFFORD-MANCHESTER • R. STREBINGER-WIEN • C. SUMULEANU-JASSY • L. V. SZEBELLÉDY-BUDAPEST • A. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED • H. TAUBER-FLORENCE • TH. A. THOMSON-DUNEDIN • V. M. TRIKOJUS-SIDNEY • KW. F. TSENG-SHANGHAI • S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN • F. VIEBÖCK-WIEN • E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG • E. M. P. WIDMARK-LUND • J. H. YOE-VIRGINIA • F. ZARIBNICKY-WIEN • R. ZEYNEK-PRAG • C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · B. L. CLARKE-NEW YORK · H. EPPINGER-WIEN · F. FEIGL-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENF H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MIKROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND II, VIERTES HEFT

MIT 10 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 24. DEZEMBER 1937)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1937

Mikrochim. Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta"
Wien IX, Währingerstraße 25.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten einen Unkostenersatz von S 40.— für den 16seitigen Druckbogen, jedoch im Höchstfalle S 60.— für eine Arbeit. Sie erhalten ferner von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich; weitere Sonderdrucke können in beliebiger Anzahl gegen angemessene Entschädigung geliefert werden.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite gedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

II. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Rappaport, F., und **I. Reifer.** Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen (Monosacchariden). II. Mitteilung 273

Thomson, Th. A. The Detection of Cobalt, Copper and Nickel 280

Azzam, A. A. Some Contributions to the Microchemical Examination of Explosives and Ammunition 283

Beck, G. Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin 287

Kocsis, E. A., und **B. Bugyi.** Nachweis des Folliculins im filtrierten ultravioletten Licht 291

Martini, A. Über mikrochemische Reaktionen des Merkuro-Ions 296

Szebellédy, L., und **M. Ajtai.** Nachweis von Ferro- und Ferricyanid durch Katalyse 299

Strafford, N. A Colorimetric Method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter 306

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses siehe III. Umschlagseite

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität Wien.

Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen (Monosacchariden).

II. Mitteilung.

Von

F. Rappaport und **I. Reifer.**

(Eingegangen am 4. August 1937.)

In unserer ersten Mitteilung[1] haben wir u. a. über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Aldosen aus der Reihe der Monosaccharide berichtet. Unsere damaligen Versuche umfaßten auch das Gebiet der Ketosen der Monosaccharide, der Di- und Polysaccharide und Kohlehydrate, deren Konstitutions- bzw. Molekularformeln bisher noch nicht einwandfrei bestimmt worden sind. Namentlich haben wir mit unserer Perjodatmethode in gepufferter Lösung die höherwertigen Alkohole (Mannit, Sorbit), Glucose, Galaktose, Dioxyaceton, Fructose, Raffinose, ferner Stärke und Glykogen bestimmt. Wir fanden, daß alle oben genannten Kohlehydrate sich genauest nach der Perjodatmethode bestimmen lassen. Überraschenderweise wurden aber nur für die höherwertigen Alkohole und die Aldosen der Monosaccharide mit der Theorie übereinstimmende Resultate erzielt. Die empirisch gefundenen Umrechnungsfaktoren für alle anderen Kohlehydrate haben mit der von *L. Malaprade*[2] angegebenen und von uns bestätigten Tabelle für polyvalente Alkohole nicht übereingestimmt. Die praktisch ermittelten Umrechnungsfaktoren konnten mit den theoretisch errechneten nicht in Einklang gebracht werden; die Anzahl Mole Perjodat, die notwendig war, um eines dieser Kohlehydrate zu oxydieren, war nicht mit der Molanzahl Perjodat identisch, die zur Oxydation eines höherwertigen Alkohols bzw. einer Aldose benötigt wurde, obwohl die Zahl der Kohlenstoffatome in beiden Fällen dieselbe war.

Höherwertige Alkohole und Aldosen aus der Reihe der Monosaccharide werden wie alle anderen Kohlehydrate bei der Oxydation mit Perjodat

[1] Mikrochim. Acta **1**, 290 (1937).

[2] *I. M. Kolthoff*: Maßanalyse II, Berlin. 1931. S. 413, 491.

quantitativ in Formaldehyd und Ameisensäure übergeführt. Doch — wie oben erwähnt — ist die benötigte Molanzahl Perjodat nicht dieselbe für alle Kohlehydrate mit der gleichen Zahl der Kohlenstoffatome. Für höherwertige Alkohole und für die Aldosen der Monosaccharide beträgt der Verbrauch an Perjodat in Molen ausgedrückt n—1, wobei n hier und im folgenden die Anzahl der Kohlenstoffatome des betreffenden Kohlehydrats bedeutet. So werden z. B. zur Oxydation eines Hexites oder einer Aldohexose $6 - 1 = 5$ Mole Perjodat benötigt. Die Ketosen, die Di- und Polysaccharide entsprechen nicht der hier angegebenen Formel. So ist z. B. die verbrauchte Anzahl Mole Perjodat bei der Oxydation von Fructose nicht 5, wie bei den Hexiten und Aldohexosen, sondern 4, obwohl die Fructose ein Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen ist.

In dieser Mitteilung beschränken wir uns auf den Hinweis der Unterschiede zwischen höherwertigen Alkoholen und Aldosen der Monosaccharide einerseits und den Ketosen anderseits. Ferner wollen wir hier noch die Methodik zur Bestimmung der Ketosen mit Hilfe von Perjodat beschreiben. Über die theoretische Diskussion der Di- und Polysaccharide und über ihre Bestimmungsmethoden werden wir demnächst berichten.

Wie bereits oben erwähnt, werden die Kohlehydrate durch Perjodat zu Formaldehyd und Ameisensäure oxydiert, wobei jedes gebildete Mol Formaldehyd ein halbes Mol, jedes gebildete Mol Ameisensäure ein Mol KJO_4 benötigt. Die CH_2OH-Gruppen werden bei der Perjodatoxydation in Formaldehyd, die CHOH-Gruppen in Ameisensäure übergeführt.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glykol} \end{matrix} + KJO_4 = 2\,HCOH + KJO_3 + H_2O.$$

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Glycerin} \end{matrix} + 2\,KJO_4 = 2\,HCOH + HCOOH + KJO_3 + H_2O.$$

Aus diesen Beispielen ist zu ersehen, daß die Anzahl Mole, die von polyvalenten Alkoholen reduziert wird, gleich ist n—1. Ist nun auf diesem Weg die Molanzahl KJO_4, die zur Oxydation eines polyvalenten Alkohols benötigt wird, festgestellt, so läßt sich daraus leicht die Menge gestellter Thiosulfatlösung in Kubikzentimetern errechnen, welche 1 mg des jeweiligen Alkohols theoretisch entspricht.

$$1000 \text{ ccm } 1\,n\text{-}Na_2S_2O_3 \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{\text{Molgew. d. polyv. Alkohols}}{2 \times \text{Mol } KJO_4}$$

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10}\,n\text{-}Na_2S_2O_3 \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{\text{Molgew. d. polyv. Alkohols}}{2 \times \text{Mol } KJO_4 \times 10 \times 1000}$$

Beispiel: Molgewicht von Mannit = 182. Zur Oxydation von Mannit werden 5 Mole KJO_4 ($n-1$; $n = 6$) benötigt. Folglich:

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10}\, n\text{-}Na_2S_2O_3 \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{182}{2 \times 5 \times 10 \times 1000} = 1{,}82 \text{ mg Mannit.}$$

Nun haben die von uns angestellten Versuche einen Umrechnungsfaktor ergeben, welcher mit diesem theoretisch ermittelten übereinstimmt, wobei zur Titration selbst zu bemerken wäre, daß wir nur das aktive Jod entsprechend $KJO_4 \rightarrow KJO_3$ titriert haben und die überflüssige Titration des inaktiven Jods, welches die polyvalenten Alkohole nicht angreift, mit Hilfe geeigneter Phosphorsalzpufferung ausschalten konnten. Wir ermittelten bei Anwendung von ${}^1/_{200}\, n$-Thiosulfatlösung für Mannit und Sorbit einen empirischen Faktor 94, welcher vom theoretisch errechneten (91) nur wenig abweicht (s. Mitteilung I).

Wir haben bereits erwähnt, daß die Aldosen der Monosaccharide eben soviele Mole KJO_4 wie die höherwertigen Alkohole zur Oxydation benötigen. Es werden z. B. für 1 Mol Glucose oder Galaktose 5 Mole Perjodat verbraucht, also ebensoviel wie zur Oxydation des Mannits oder Sorbits. Somit muß der theoretisch errechnete Faktor für beide identisch sein, und z. B. für Alkohole und Aldosen mit 6 Kohlenstoffgruppen bei Anwendung von ${}^1/_{200}\, n$-Thiosulfatlösung 91 betragen. Diese Übereinstimmung in der Theorie haben wir in der Praxis bestätigt gefunden. Der Faktor für Aldosen beträgt bei Anwendung von ${}^1/_{200}\, n$-Thiosulfatlösung ebenfalls 94.

Dennoch gibt es zwischen den polyvalenten Alkoholen und den Aldosen bei der Oxydation mit Perjodat einen wichtigen Unterschied. Die Alkohole bilden nämlich 2 Mole Formaldehyd (entsprechend den 2 CH_2OH-Gruppen) und ($n-2$) Mole Ameisensäure. Dagegen bilden die Aldosen bei der Oxydation mit Perjodat nur 1 Mol Formaldehyd (entsprechend der einen CH_2OH-Gruppe) und ($n-1$) Mole Ameisensäure:

Mannit (Sorbit).

$$\begin{array}{l} KJO_3O + CHOH \quad CHOH + OO_3JK \\ KJO_3O + CHOH \quad CHOH + OO_3JK = 4\,HCOOH + 2\,HCOH + 5\,KJO_3 + H_2O. \\ CH_2OH \quad CH_2OH \\ \quad + \\ KJO_3O \end{array}$$

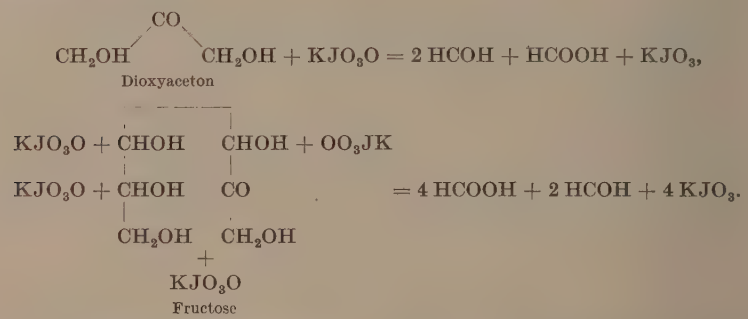
Glucose (Galaktose).

$$\begin{array}{l} KJO_3O + CHOH \quad CHOH + OO_3JK \\ KJO_3O + CHOH \quad CHOH + OO_3JK = 5\,HCOOH + HCOH + 5\,KJO_3. \\ CH_2OH \quad COH \\ \quad + \\ KJO_3O \end{array}$$

An die Versuche mit polyvalenten Alkoholen und Aldosen haben wir Versuche mit Ketosen angeschlossen und fanden, daß diese zur Oxydation weniger Perjodat benötigen. Für die Ketosen beträgt die Molanzahl reduzierten Perjodats $(n-2)$ und nicht wie bei den Alkoholen und Aldosen $(n-1)$.

Beim näheren Betrachten der Konstitutionsformel der Ketosen läßt sich diese Tatsache leicht erklären. Die charakteristische CO-Gruppe der Ketosen wird nämlich nicht weiter oxydiert, sondern mit Wasser in Ameisensäure übergeführt. Diese Gruppe ist als das hypothetische Anhydrid der Ameisensäure aufzufassen: $CO + H_2O = HCOOH$. Gasanalytisch konnten wir den Beweis erbringen, daß die CO-Gruppe nicht etwa als Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd abgespalten wird. Wir haben in ein Gärungsgefäß mit eingebautem Eudiometer eine konzentrierte Lösung von Fructose eingebracht, die Lösung angesäuert, mit Perjodat versetzt und 24 Stunden im Brutschrank stehen gelassen. Es konnte absolut keine Gasentwicklung beobachtet werden.

An Hand der durchgeführten Versuche und der erzielten Resultate läßt sich für Ketosen folgende Reaktionsgleichung der Oxydation mit Perjodat aufstellen:



Die Reaktionsgleichung für die Ketosen ist in dreifacher Hinsicht charakteristisch:

1. Der Verbrauch an Perjodat ist $(n-2)$ Mol, zum Unterschied vom Verbrauch bei Aldosen und polyvalenten Alkoholen, der $(n-1)$ Mol beträgt.

2. Die Anzahl der aus Ketosen gebildeten Mole Formaldehyd ist gleich der Anzahl Mole Formaldehyd, die aus polyvalenten Alkoholen gebildet wird, und beträgt 2, was dadurch erklärlich ist, daß in beiden Fällen 2 CH_2OH-Gruppen vorhanden sind.

3. Die Anzahl der aus Ketosen gebildeten Mole Ameisensäure ist ebenfalls gleich der Anzahl Mole Ameisensäure, die aus polyvalenten Alkoholen gebildet wird, und beträgt $(n-2)$.

Aus der verbrauchten Anzahl Mole Perjodat und aus der Anzahl der gebildeten Mole Formaldehyd und Ameisensäure läßt sich nun leicht analytisch feststellen, ob ein polyvalenter Alkohol, eine Aldose oder eine Ketose vorliegt, vorausgesetzt, daß die Zahl der Kohlenstoffatome der fraglichen Verbindung bekannt ist. *Daraus ergibt sich die Möglichkeit, bei Verbindungen mit ungewissen Struktur- und Konstitutionsformeln Klarheit zu schaffen.*

Tabelle I. KJO_4-Verbrauch und HCOH- bzw. HCOOH-Bildung, ausgedrückt in Molen.[1]

Oxydierte Substanz	KJO_4	HCOH	HCOOH
Alkohol	$n-1$	2	$n-2$
Aldose	$n-1$	1	$n-1$
Ketose	$n-2$	2	$n-2$

In Tabelle I sind die stöchiometrischen Verhältnisse der Oxydation von polyvalenten Alkoholen, Aldosen und Ketosen mit Perjodat zusammengefaßt.

Bestimmung von Dioxyaceton bzw. Fructose.

Prinzip: Die Ketose wird in saurer Lösung mir Perjodat auf dem Wasserbad oxydiert, wobei das Perjodat zu Jodat reduziert wird. Das überschüssige Perjodat wird nach Pufferung mit Phosphatsalzen jodometrisch bestimmt. Die Pufferung bezweckt, die Jodausscheidung aus dem inaktiven Jodat nach Zusatz von Jodkali zu verhindern: $JO'_4 + 2\ J' + 2\ H^{\cdot} = JO'_3 + J_2 + H_2O$.

Reagenzien:
1. 0,1%ige Kaliumperjodatlösung. Etwa 1 g KJO_4 krist. wird in zirka 800 ccm dest. Wasser in einem 1000-ccm-Meßkolben auf dem siedenden Wasserbad gelöst, abkühlen gelassen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
2. 5%ige Schwefelsäure. 2,9 ccm konz. Schwefelsäure werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Vor Gebrauch werden 3 Teile Reagens 1 mit 2 Teilen Reagens 2 gemischt.
3. 12%ige sek. Kaliumphosphatlösung.
4. Jodkali reinst.
5. $^1/_{200}$ n-Thiosulfatlösung.
6. 0,25%ige Stärkelösung.

Ausführung: In *Hagedorn-Jensen*-Eprouvetten werden genau gemessene Mengen von Dioxyaceton- oder Fructoselösung einpipettiert. Dazu — sowie in drei weitere Röhrchen zur Ermittlung der Leerwerte — gibt man je 5 ccm der sauren Perjodatlösung. Die Proben werden dann 15 Minuten in einem kochenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man der Reihe nach zu jeder Probe 4 ccm der sek. Kaliumphosphat-

[1] n = Anzahl der C-Atome.

lösung zu, mischt gut durch, setzt ein Körnchen Jodkali zu, mischt abermals und titriert mit $^1/_{200}$ *n*-Thiosulfatlösung auf strohgelb und dann nach Zufügen einiger Tropfen Stärke auf farblos.

Berechnung:

Dioxyaceton:

($Na_2S_2O_3$-Verbr. d. Leerwertes — $Na_2S_2O_3$-Verbr. d. Vollwertes) × 227 = = Dioxyacetongehalt in mg%.

Fructose:

($Na_2S_2O_3$-Verbr. d. Leerwertes — $Na_2S_2O_3$Verbr. d. Vollwertes) × 114 = = Fructosegehalt in mg%.

Beleganalysen: In der Tabelle II sind einige Analysen wiedergegeben.

Tabelle II.

Dioxyaceton Einwaage = 101,6 mg im Liter			Fructose Einwaage = 100 mg im Liter		
ccm Lsg.	mg% gef.	mg% soll	ccm Lsg.	mg% gef.	mg% soll
1	99	101,6	1	100	100
2	202	203	2	199	200
3	300	304,8	3	296	300
4	405	406	4	396	400
5	505	508	5	491	500

Die empirisch ermittelten Faktoren sind bei Verwendung von $^1/_{200}$ *n*-Thiosulfatlösung für Dioxyaceton 227, für Fructose 114.

Die theoretisch ermittelten Faktoren betragen bei Verwendung von $^1/_{200}$ *n*-Thiosulfatlösung:

für Dioxyaceton: 1 ccm $^1/_{200}$ *n*-$Na_2S_2O_3$.. $\frac{90}{2 \times 1 \times 1000 \times 200} = 0{,}225$,

für Fructose: 1 ccm $^1/_{200}$ *n*-$Na_2S_2O_3$ ..... $\frac{180}{2 \times 4 \times 1000 \times 200} = 0{,}1125$,

somit 225, bzw. 112,5.

Die folgende Tabelle III faßt die Ergebnisse unserer Arbeiten über polyvalente Alkohole, Aldosen und Ketosen der Monosaccharide zusammen.

Tabelle III.

Substanz	KJO_4, verbraucht in Molen	HCOH, gebildet in Molen	HCOOH, gebildet in Molen	Molgewicht	Faktor (für $^1/_{200}$ *n*-$Na_2S_2O_3$)	
					theoretisch	empirisch
Mannit ..... Sorbit	5	2	4	182	91	94
Glucose ..... Galaktose	5	1	5	180	90	94
Dioxyaceton ...	1	2	1	90	225	227
Fructose	4	2	4	180	112,5	114

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe von Perjodat können polyvalente Alkohole, Aldosen und Ketosen der Monosaccharide jodometrisch bestimmt werden.

2. Aus der Anzahl Mole Perjodat, die zur Oxydation benötigt werden, und aus der Anzahl Mole gebildeter Ameisensäure und Formaldehyds läßt sich analytisch entscheiden, ob ein Alkohol, eine Aldose oder eine Ketose vorliegt.

3. Es wird eine Methode zur jodometrischen Bestimmung der Ketosen beschrieben.

Summary.

1. Polyvalent alcohols, monosaccharides (viz., aldoses and ketoses) can be determined iodometrically by means of periodate.

2. It can be decided analytically, by the number of periodate moles consumed for oxidation, and by the number of moles of formic acid and formaldehyde resulting therefrom, if an alcohol, an aldose, or a ketose is present.

3. A method for the iodometric determination of ketoses is described.

Résumé.

1° A l'aide des per-iodates on peut doser iodométriquement les alcools polyvalents et les monosaccharures (aldoses et pentoses).

2° On peut décider de la présence d'un alcool, d'une aldose ou d'une cétose, selon le nombre de molécules grammes de per-iodate nécessaire pour l'oxydation et selon le nombre de molécules grammes d'acide formique et de formaldéhyde, qui se forme.

3° Les auteurs décrivent une nouvelle méthode pour le dosage iodométrique des cétoses.

From the Microchemical Bureau, Dunedin, New Zealand.

The Detection of Cobalt, Copper and Nickel.

By

Th. A. Thomson.

(Eingegangen am 16. August 1937.)

F. Feigl[1] describes the use of ammonium mercuri thiocyanate as a reagent for cobalt, copper and nickel by means of spot tests.

This reagent has also been used in chemical microscopy[2] as a test for cadmium, cobalt, copper and zinc, while *M. N. Short*[3] suggests the use of the reagent for nickel.

In an attempt to improve the limit of proportion of the tests, *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*[4] give a comprehensive review of their results, using potassium mercuri selenocyanate as a microscopical reagent.

As we did not find these reagents especially suited for microscopical work, it was decided to try a different technique[5] employing the above-mentioned reagents.

General Procedure.

A capillary of 0,2 to 0,6 mm. internal diameter was taken and 5 mm. length of neutral or faintly acid test solution—previously mixed with sufficient solid zinc salt to make this at least 1% with respect to zinc —was allowed to enter. An equal volume of reagent was added, the capillary sealed at the end remote from the reagent and centrifuged. We found a speed of 2000 rpm. for 1 minute sufficient to aggregate the precipitate when the sealed end of the tube was 6 cm. from the centrifuge axle.

We tried the following methods of observation.

(a) With hand lens of 10 × magnification against a white ground.

(b) With low power microscope, using both reflected and transmitted light.

---

[1] *F. Feigl:* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935.

[2] *E. M. Chamot* and *C. B. Mason*: Handbook of Chemical Microscopy, New York. 1931.

[3] Microscopic determination of Ore Minerals, U. S. Geological Survey Bulletin 825.

[4] *A. A. Benedetti-Pichler* und *W. F. Spikes*: Mikrochemie **15**, 271 (1934).

[5] *F. Emich*: Lehrbuch der Mikrochemie, München. 1926. S. 33.

Of these we found that the hand lens was most satisfactory even when the capillary was viewed against a thumb nail.

Note. For the detection of the very smallest amounts of precipitate the common spot plate is unsuitable, as the large radius of curvature of the depressions caused the depth of the drop to be too shallow. We consider a plate with conical cavities of perhaps 5 mm. deep and 5 mm. radius would be more serviceable. These plates could be made of glass using a dentist's drill, to make the depressions. A trial plate of white wax is possible though hard to clean.

Preparation of Reagents.

1. *Ammonium mercuri thiocyanate.*

8 gms. of mercuric chloride and 9 gms. of ammonium thiocyanate were dissolved in 100 cc. of water. This reagent does not appreciably deteriorate.

2. *Potassium mercuri selenocyanate.*

This was prepared from potassium selenocyanate and mercuric chloride. The potassium selenocyanate was prepared by the method of *W. Muthmann* and *E. Schröder*.[1] It is essential to remove all selenide from this product. The mercuric compound was prepared in solution by adding a calculated amount of mercuric chloride to the selenocyanate solution. The reagent prepared in this way does not keep, but for those who wish to use it for some time, the method of *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*[2] gives a more permanent product.

Table 1. Colours of precipitates.

Reagent	Zinc	Copper	Cobalt	Nickel	Zn and trace Cu	Zn and trace Co	Zn and trace Ni
Thiocyanate	White	Green-Yellow	Blue	Green-Gray	Violet	Blue	Green-Gray
Selenocyanate ..	White	Light brown	Blue	Khaki	Yellow-Green	Blue	Khaki

Table 2. Limits of concentration and sensitivity.

Metal	Limit of concentration		Limit of sensitivity	
	Thiocyanate	Selenocyanate	Thiocyanate	Selenocyanate
Copper	$^1/_{1\,000\,000}$	$^1/_{1\,000\,000}$	0,001 γ	0,001 γ
Cobalt	$^1/_{1\,000\,000}$	$^1/_{1\,000\,000}$	0,001 γ	0,001 γ
Nickel	$^1/_{500\,000}$	$^1/_{500\,000}$	0,002 γ	0,002 γ

[1] *W. Muthmann* and *E. Schröder*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1765 (1900).
[2] *A. A. Benedetti-Pichler* and *W. F. Spikes*: Mikrochemie **15**, 271 (1934).

Interpretation of Results.

It will be seen from the results in Table 2 that the seleno compound does not offer any increase either in limit of identification or limit of sensitivity. Indeed the seleno compound is rather unstable and does not permit low p_H without decomposition.

The hundredfold increase in limit of sensitivity obtained by capillary technique compared with the use of the spot plate is to be expected from former results by the author.[1]

In a mixture, interfering ions can be, by the normal methods of separation, controlled without great loss of sensitivity to the capillary technique; whereas crystal forms are so often modified in chemical microscopy.

Summary.

Ammonium Mercuri thio and selenocyanates in the presence of a zinc salt, have been tried as reagents for cobalt, copper and nickel. Centrifuging the precipitate produced in a capillary enables 0,001 γ cobalt or copper and 0,002 γ nickel to be recognised at high dilutions. Applications of the method are suggested.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, Ammoniummercurithio- und -selenocyanat in Gegenwart von Zinksalz als Reagenzien auf Kobalt, Kupfer und Nickel zu verwenden. Man ist imstande, nach Zentrifugieren der in einer Kapillare erzeugten Fällung 0,001 γ Kobalt oder Kupfer und 0,002 γ Nickel bei starken Verdünnungen zu erkennen. Es werden Anwendungen der Methode vorgeschlagen.

Résumé.

L'auteur essaye d'employer le mercurithiocyanate d'ammonium et le mercurisélénocyanate d'ammonium, en présence de sel de zinc, comme réactifs pour déceler le cobalt, le cuivre et le nickel. Après avoir centrifugé la précipitation, qui se forme dans une tube capillaire, on peut décèler 0,001 γ de cobalt ou de cuivre et 0,002 γ de nickel. L'auteur mentionne plusieurs cas, ou l'on pourrait faire usage de cette méthode.

---

[1] *Th. A. Thomson*: Mikrochemie **21**, 209 (1936).

Legal Medicine Department, Cairo; Director: Prof. Dr. *Mahmoud Maher Bey.*

Some Contributions to the Microchemical Examination of Explosives and Ammunition.

By

Abdel Aziz Azzam.

(Eingegangen am 28. August 1937.)

The task of identifying explosives with certainty often is of outstanding importance for legal or criminalistic purposes. The analyst is often requested to make definite statements regarding the composition, identity with other products etc., of very minute remainders of gunpowder, explosives, etc. For analytical investigations of this kind, microchemical methods are indispensable. Owing to the fact that the proof of the presence of certain elements or groups by means of typical reactions often allows to make decisive conclusions and judgments, these methods are more important than an accurate quantitative analysis.

In our experience, it is the spot test analysis inaugurated by *F. Feigl* which, before all, is suitable for solving legal questions of the sort described above. Numerous tests described by *Feigl* in his text-book[1] proved to be useful. Since this special application of spot test analysis is not yet mentioned in the literature some findings will be given, as follows:

For instance, a very low admixture of silver may be found in some brands of shot while being entirely absent in others. In consequence, a different origin is proved if one finds traces of silver in discharged grains of shot but a silver-free shot in intact cartridges, or vice-versa. Contrarily, a common origin would be probable if both tests should give the same result. We dissolve half a grain of shot in nitric acid and test the solution for silver by means of p-dimethyl-amino-benzylidene-rhodanine.[2] When there is a very poor content of silver we often found it convenient to test for silver not by means of the usual spot reaction but in the test tube where the reagent is shaken out with ether.

[1] *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., Leipzig. 1935.

[2] l. c. S. 144.

Thus, small quantities of silver may be better discerned. A different content of bismuth in shot metal can also be used for comparative determinations of origin. This test can be quickly performed by means of the stannite reaction in the presence of lead.[1] The detection of silver and bismuth, combined, if necessary, with the detection of antimony or arsenic, can be used for distinguishing different sorts of shot.

We use typical spot reactions for *detecting alkali nitrates* in explosives.[2] The so-called ring test for nitric acid has, so far, always proved sufficient and reliable for recognizing nitrate. This test is performed on a spot test plate in such a way that a small ferrosulphate crystal (the size of a millet grain) and one drop of concentrated sulphuric acid are added to one drop, wet or evaporated, of the aqueous extract of the sample. The ring test can also be applied for alkali nitrates if they are mixed with insoluble organic nitro compounds. In this case, we prepare an aqueous extract of the sample and test one drop of the liquid obtained after filtering or centrifuging. The residue from which nitrates have been washed out can be tested for nitro compounds and nitric acid esters. This aqueous extraction must be done when testing organic explosives for nitrates since, otherwise, the concentrated sulphuric acid would partly char the organic compound, under the experimental conditions, and thus obscure the ring test.

The test for *ammonia* in explosives by means of a reaction described by *Feigl*[3] is sensitive and entirely reliable. In this reaction, the ammonia set free by alkali gives a black precipitate with a mixture of silver nitrate and manganous sulphate. A concentrated alkali solution is directly added to the solid sample in the gas developing apparatus which contains the other reagents required.

Chlorate[4] is detected by heating the sample with manganous sulphate and syrupy phosphoric acid whereby a complex manganese (III) phosphate of violet colour is formed. Since this reaction is absolutely unequivocal, even in the presence of large quantities of nitrate, no influence on the testing of explosives must be feared from periodates and persulphates which react in the same way.

In residues of detonated black gunpowder oxidation products of elementary sulphur are always present, i. e. in form of thiosulphate, rhodanide, sulphide and sulphite. The test for thiosulphate, rhodanide and sulphide can be performed easily by means of the extremely sensitive reaction with iodazide;[5] thus, small residues of detonated gunpowder put upon a watch glass and viewed against a black background may be detected by moistening them with iodazide solution. Thereby, small gas bubbles will appear. We always combine this reaction with testing

[1] l. c. S. 163.
[2] l. c. S. 319.
[3] l. c. S. 271.
[4] l. c. S. 301.
[5] l. c. S. 315, 316.

the residue for alkaline reaction, e. g., by observing the red spot formed by putting the residue on a wet phenol-phthalein paper. This reaction, of course, is applicable only when the residues of the detonated gunpowder did not lie, originally, on a ground which is alkaline by itself (e. g., limestone). To be sure of the potassium salt in case of black gunpowder scratch a few particles of the residue on a slide, add 1 drop of HCl (after the disappearance of the bubbles of CO_2 gas) and 1 drop of platinum chloride solution (5%): yellowish specific crystals indicate potassium.

Whenever a cartridge filled with black gunpowder has been fired off the barrel of the fire arm used will contain sulphide which is slowly oxidized to sulphate and thiosulphate. By cleaning the barrel with a small plug of cotton wool and then moistening the plug with alkaline sodium nitroprusside or phenolphthalein solution the presence of sulphide (or free alkali, respectively) may be recognized by a violet (or pink) colour. Should the reaction give a negative or very poor result either no black gunpowder has been used or considerable time has elapsed after firing the shot. The gun also can be treated with iodazide solution; a positive reaction suggests the presence of gunpowder containing sulphur. An aqueous extract of the cotton wool can also be tested for nitrate in the manner shown above. Sometimes, findings of this sort may prove valuable for criminalists.

Numerous explosives contain aromatic polynitro compounds, e. g., picric acid, trotyl, etc. As far as these are nitro compounds they can be detected by means of a reaction recently described by *V. Anger*.[1] It consists in heating the sample with potassium cyanide; hereby, a violet or pink colour is produced which is even resistent to acid. It may be noted that the test can also be carried out successfully and reliably on textile fibres impregnated with picric acid or other nitro compounds.

Explosives containing esters of nitric acid, e. g., nitrocellulose, nitroglycerol, tetranitro-pentaerythrite, can be reduced to nitrite in a simple manner and the nitrite detected by means of *P. Griess*'s method. We use the following technique: One drop each of solutions in acetic acid of a) sulfanilic acid and b) α-naphthylamine are added to a few tiny particles of the sample to be tested on a spot test plate; then, a small quantity of zinc dust or *Devarda* alloy are added. In case a nitric acid ester was present the solution or the solid substance, respectively, are coloured a deep red by the azo dyestuff formed. We use, as reagents, a 1 per cent. solution of sulfanilic acid in 30 per cent. acetic acid and a solution of 0,3 g. α-naphthylamine in 70 cc. of water to which 30 cc. of acetic acid are added after boiling up and decantation.

[1] *V. Anger*: Mikrochim. Acta **2**, 3 (1937).

This last mentioned test is sensitive enough to be carried out with the smallest bits of textiles; thereby, adulterations and fibres which are not impregnated and therefore not dyed may be recognized by subsequent microscopical examination.

If both nitrates and insoluble nitro compounds are suspected to be present in the sample an aqueous extract must be prepared; then, the solution cleared by centrifuging or filtering is tested for nitrate while nitrite may be found in the nitrate-free residue, after reduction.

Summary.

Spot tests for detecting nitrate, ammonium salts, chlorate, aromatic nitro compounds, nitric acid esters, and the combustion products of black gunpowder can be applied for testing gunpowder and explosives and for detecting traces of such substances with good success. The performance of those tests is described.

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung von Schießpulver und Sprengstoffen sowie zum Nachweis von Spuren dieser Substanzen lassen sich Tüpfelreaktionen erfolgreich verwenden, die zum Nachweis von Nitrat, Ammoniumsalzen, Chlorat, aromatischen Nitroverbindungen, Salpetersäureestern und Verbrennungsprodukten von Schwarzpulver dienen. Die Ausführung dieser Nachweise wird beschrieben.

Résumé.

On reçoit de bons résultats, en employant pour analyser de la poudre et des explosifs et pour déceler des traces de ces substances, les réactions de taches, qui servent au décèlement de nitrates, de sels d'ammonium, de chlorates, de combinaisons nitro, d'éther-sels de l'acide azotique et de produits de combustion de poudres noires. L'auteur décrit le mode d'exécution de ces analyses.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin.

Von

G. Beck.

(Eingegangen am 4. September 1937.)

In gleicher Weise wie Aluminium-, Gallium- und Scandiumsalze zeigen auch Indiumsalze auf Zusatz von alkoholischer Morinlösung im Tageslicht eine intensive, grüne Fluoreszenz.[1] Beim Indium ist sie am stärksten in ganz schwach mineralsaurer Lösung. Natriumacetat setzt die Intensität herab, Natriumfluorid schwächt sie ebenfalls, löscht sie aber wie die Galliumfluoreszenz nicht vollständig aus. Dagegen wird aus ganz schwach saurer Lösung, besonders wenn man die freie Mineralsäure mit Natriumacetat abpuffert, das Indium mit Schwefelwasserstoff quantitativ gefällt und die Fluoreszenz demzufolge ausgelöscht, während die von Gallium, Aluminium und Scandium herrührende Fluoreszenz unverändert bleibt. Erfassungsgrenze (in 1 ccm) des Indiumnachweises mit Morin:

im Tageslicht, schwach mineralsaure Lösung	1 γ
bei Zusatz von Natriumfluorid	10 γ

Erfassunsgrenze:

im UV-Licht	0,02 γ
bei Zusatz von Natriumfluorid	0,5 γ

Man kann auf folgende Weise die vier Elemente Al, Ga, Sc und In, die mit Morin im Tageslicht fluoreszierende Verbindungen liefern, unterscheiden: Verschwindet durch Zusatz von Natriumfluorid die mit Morin erzeugte Fluoreszenz, so handelt es sich um Aluminium oder Scandium. Eine neue Probe wird mit Ammoniumcarbonat im Überschuß versetzt. Morin ruft dann nur bei Scandium gelbgrüne Fluoreszenz hervor. Magnesium muß abwesend sein, da es stört. Umgekehrt erlischt sie beim Scandium auf Zugabe von ammoniakalischer Tartratlösung, während sie damit beim

[1] *G. Beck*: Mikrochem. **20**, 194 (1936); Mikrochim. Acta **2**, 9 (1937).

Aluminium erhalten bleibt. Bleibt bei der ursprünglichen Lösung die Fluoreszenz nach Zusatz von Natriumfluorid bestehen, so behandelt man die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoff (dabei dürfen nicht zuviel Schwermetalle zugegen sein, da sonst Gallium mitgerissen wird). Gallium behält allein die Fluoreszenz, wogegen Indium im Niederschlag zu suchen ist.

Vergleicht man die Elemente, die mit Morin fluoreszierende Verbindungen bilden, so fällt eine gewisse Gesetzmäßigkeit auf. Im Tageslicht fluoreszieren nur die Vertreter der dritten Reihe des periodischen Systems mit Ausnahme des Anfangs- und Endgliedes und der seltenen Erden. Im UV-Licht schließen sich die benachbarte zweite und vierte Reihe an, sowie der Nebenzweig der fünften Reihe. Von der ersten Reihe leuchtet nur noch das Lithium schwach. Die Elemente der dritten Reihe bedürfen der niedrigsten Anregungsenergie zur Erzeugung der Fluoreszenz und diese steigt nach den benachbarten Reihen zu an.

Eine andere Reaktion, die gleichfalls auf Vertreter von bestimmten Gruppen des periodischen Systems beschränkt zu sein scheint, ist die Reduktion von Kakothelin durch gewisse Metallsalze zu einem violetten Farbstoff. Bisher ist diese Reaktion lediglich für den Nachweis von Zinn(II) empfohlen worden.[1] Bei der Prüfung von Rutilen und Ilmeniten auf Zinn, das in diesen Mineralien fast stets in Spuren vorhanden ist, tauchte die Frage auf, ob Titan(III)-Verbindungen, die aus der Titansäure beim Behandeln mit Zink und Salzsäure entstehen (diese Reduktion ist notwendig, um vorhandenes Zinn(IV)- in Zinn(II)-Salz überzuführen), ebenfalls die Kakothelinreaktion geben. Es wurde deshalb Titandioxyd in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Zinn vollständig zu entfernen. Nachdem jener verjagt war, wurde mit Zink und Salzsäure reduziert, worauf mit Kakothelin die charakteristisch violette Färbung eintrat. Erfassungsgrenze: 5 γ Ti 1 ccm. Die Empfindlichkeit kann erhöht werden, wenn man das Kakothelin während des Reduktionsvorganges zugibt. Das immer wieder von neuem reduzierte Titan erzeugt dann noch bei einer Menge von 1 γ deutliche Violettfärbung. Ohne Titan wird die gelbe Kakothelinlösung braun bis schmutzigbraunviolett. Sofern kleine Titanmengen nachgewiesen werden sollen, empfiehlt es sich, eine Leerprobe anzustellen. Germanium(IV)-Salze reagierten unter den gleichen Bedingungen nicht; es ist möglich, daß bei der Reduktion mit Zink und Säure lediglich flüchtiger Germaniumwasserstoff und nicht Ge(II)-Salz entsteht. Dagegen gibt Vanadin eine positive Reaktion, wenn ein Vanadat in saurer Lösung mit Zink zur Vanadostufe reduziert worden ist. Die kaum noch merklich lila gefärbte Lösung des Vanadochlorids wird durch Kakothelin tiefviolett gefärbt. Die Farbe verschwindet aber sehr rasch wieder.

[1] *G. Denigès*: Pharmaz. Ztg. **557** (1911); Rev. intern. falsific. **98** (1895).

Sehr empfindlich ist auch die Reaktion des Kakothelins mit Niob, wenn dieses durch Zink und Salzsäure zum blauen Niobtrichlorid reduziert worden ist. Selbst eine Niobtrichloridlösung, die so verdünnt ist, daß sie nach Reduktion farblos bleibt, wird durch das Reagens stark violett gefärbt. Erfassungsgrenze: 5 γ Niob bzw. 1 γ Niob, wenn man, wie bei Titan beschrieben, Kakothelin schon während der Reduktion zugibt. Da Tantal die Reaktion nicht gibt, hat man hier eine empfindliche Probe, um in Tantalsalzen einen Niobgehalt nachzuweisen. Es ist indessen möglich, daß die niederen Tantalchloride, die nur auf trockenem Wege darstellbar sind, die Reaktion auch geben.

In der sechsten und siebenten Gruppe des periodischen Systems geben die Reaktion mit Kakothelin auch die Elemente Molybdän, Wolfram und Rhenium, wenn man die betreffenden Alkalisalze mit Zink und Salzsäure zu der vierwertigen Stufe reduziert. Chromo- und Uranosalze geben die Reaktion nicht. Sie wird aber positiv, wenn man Uranosalze mit Zink und Salzsäure zu rotem Urantrichlorid reduziert. Die Empfindlichkeit ist bei allen diesen Elementen ungefähr dieselbe, etwa 1 γ, auf das betreffende Element berechnet. Bei der Prüfung auf Zinn mit Kakothelin ist bei der Spurensuche jedenfalls auf Molybdän Rücksicht zu nehmen, da dieses Element wie Zinn aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt wird und das Sulfid in Schwefelammon löslich ist.

Ein Versuch, Samariumchlorid in wäßriger Lösung zur zweiwertigen Stufe zu reduzieren und mit Kakothelin nachzuweisen, gelang nicht. Vielleicht wäre die Reaktion beim Europium möglich, da von den Verbindungen der seltenen Erden die Europiumverbindungen am leichtesten reduzierbar sind. Für diesbezügliche Versuche stand jedoch kein Material zur Verfügung.

Bis jetzt scheint die Reaktion des Kakothelins mit einigen Ausnahmen auf die vierte bis siebente Gruppe des periodischen Systems beschränkt zu sein.

Zusammenfassung.

Morin liefert mit Aluminium-, Gallium-, Scandium- und Indiumsalzen grün fluoreszierende Verbindungen von verschiedener Beständigkeit. Durch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen (Zusatz von Alkalifluorid, Ammoncarbonat, Ammontartrat oder Schwefelwasserstoff) ist es möglich, die genannten Elemente auch nebeneinander durch eine Reaktion mit Morin zu erkennen. Die Erfassungsgrenze für den Indiumnachweis im ultravioletten Licht beträgt 0,02 γ In.

Es wird gezeigt, daß die Reduktion von Kakothelin außer durch Zinn(II)-Salze noch durch Titan(III)-, Uran(III)-, Rhenium(III)-Salze, durch niedere Molybdän- und Wolframoxyde sowie durch Niob(III)-Chlorid herbeigeführt wird, wobei die Erfassungsgrenzen etwa 1 γ des betreffenden Metalles betragen.

Summary.

Morine reacts with aluminium, sodium, gallium, scandium, and indium salts, thus forming compounds of a green fluorescence colour and different stability. It is possible to recognize the elements mentioned, even in the presence of each other, by a morine reaction carried out under defined experimental conditions (i. e. addition of alkali fluoride, ammonium carbonate, ammonium tartrate, or sulphide of hydrogen). The limit of identification of indium in ultra-violet light is 0,02 γ In.

It is shown that reduction of cacothelin is effected not only by tin (II) salts but also by titanium (III), uranium (IV), rhenium (III) salts, low oxydes of molybdene and tungsten, and by columbium (III) chloride, the limits of identification being about 1 γ of the metal in question.

Rèsume.

La morine fournit avec des sels d'aluminium, de gallium, de scandium et d'indium des combinaisons à fluorescence verte, différemment stables. En observant exactement certaines conditions de travail (addition de fluoride d'alcali, de carbonate d'ammonium, de tartrate d'ammonium ou d'hydrogène sulfuré), il est même possible, de reconnaître les éléments mentionnés, l'un à côté de l'autre à l'aide d'une réaction de morine. Dans la lumière ultraviolette, il est possible, de déceler jusqu'à 0,02 γ d'indium.

L'auteur montre, que la réduction de la cacothéline peut être amenée, de même que par les sels d'étain, par le titane (III), l'urane (III), le rhénium (III), ainsi que par des oxydes de molybdène et de tungstène et par le chlorure de niobium. On peut déceler jusqu'à 1 γ du métal cherché.

Aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Königl. Ung. Franz-Josef-Universität in Szeged, Vorstand: Prof. *A. v. Kiss*.

Nachweis des Folliculins im filtrierten ultravioletten Licht.

Von

E. A. Kocsis und **B. Bugyi.**

(Eingegangen am 4. September 1937.)

S. Kober[1] hat als erster berichtet, daß Lösungen von Folliculin (Ketohydroxy-Oestrin) bei genügender Folliculinkonzentration nach Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure eine im Tageslicht deutlich wahrnehmbare gelblichgrüne Fluoreszenz aufweisen. Er stellte fest, daß diese Fluoreszenzreaktion für quantitative Zwecke nicht gut geeignet ist, und arbeitete eine stark modifizierte quantitative kolorimetrische Methode aus, die später von *S. L. Cohen* und *G. F. Marrian*[2] verfeinert wurde, sich aber auch dann in der Praxis nicht bewährte. Später stellten *E. Cuboni*[3] und *C. Gallott* und *G. Roussel*[4] fest, daß der Harn von Graviden bei der Behandlung mit Schwefelsäure dieselbe Fluoreszenzreaktion gibt wie reine Fulliculinlösungen.[5] *Gallot* und *Roussel* erwähnten als erste, daß die gelblichgrüne Fluoreszenz im ultravioletten Licht viel intensiver auftritt als im Tageslicht. Ihnen zufolge tritt die Fluoreszenz des Schwangerenharns auf Zusatz von Schwefelsäure nur nach vorheriger alkalischer Hydrolyse auf.

A. Chevallier, L. Cornil und *J. Verdollin*[6] bemerkten bei Absorptionsspektrenmessungen des Gravidenharns, daß die spezifische Absorption des Folliculins nur nach alkalischer Hydrolyse des Harns auftritt; demnach wäre das Folliculin im Organismus an irgendeine prosthetische Gruppe gebunden; durch die alkalische Hydrolyse wird diese Bindung gespalten und dann tritt die Fluoreszenz bzw. die spezifische Absorption des Folliculins auf.

[1] *S. Kober*: Biochem. Ztschr. **239**, 209 (1931).
[2] *S. L. Cohen* und *G. F. Marrian*: Biochemical Journ. **28**, 1603 (1934).
[3] *E. Cuboni*: Klin. Wchschr. **13**, 302 (1934).
[4] *C. Gallot* und *G. Roussel*: Compt. rend. Soc. Biologie **119**, 1249 (1935).
[5] Daß der Harn der Graviden Folliculin enthält, ist längst bekannt. Siehe *B. Zondek*: Die Hormone des Ovariums und der Hypophysenvorderlappen. Berlin 1931.
[6] *A. Chevallier, L. Cornil* und *J. Verdollin*: Bull. Acad. med. **114**, 171 (1935).

Da das Folliculin als Sexualhormon eine wichtige biologische Rolle spielt, hielten wir eingehendere Untersuchungen für um so wichtiger, als die Grenzen dieser Fluoreszenzreaktion noch nicht bestimmt sind und der biologische bzw. chemische Nachweis des Folliculins noch immer gewisse Schwierigkeiten bietet und mit Unsicherheiten behaftet ist.

Wir benützten zu unseren Untersuchungen verschiedene kristallisierte Folliculinpräparate, welche wir in absolutem Alkohol lösten [wir erhielten kristallisiertes Folliculin von Herrn Prof. *R. K. Callow*, von den Fabriken Chinoin und Gedeon Richter (Ungarn), Boehringer und G. Henning (Deutschland), Hoffmann-La Roche (Schweiz), denen wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der wertvollen Stoffe unseren besten Dank aussprechen]. Bestimmte Mengen dieser Folliculinlösungen von bekannter Konzentration wurden in nicht fluoreszierende Eprouvetten von 1 ccm Durchmesser einpipettiert und mit wachsenden Mengen 98%iger Schwefelsäure versetzt. Nach jeder Zugabe von Schwefelsäure kühlten wir die Mischung auf Zimmertemperatur ab und beobachteten die Fluoreszenzfarbe im Tageslicht. Schon bei der Beobachtung im Tageslicht wurde festgestellt, daß das Auftreten und die Intensität der Fluoreszenz (abgesehen vom Einfluß der Folliculinkonzentration) an eine gewisse Minimalkonzentration der Schwefelsäure gebunden ist. Diese beträgt 20%. Höhere Schwefelsäurekonzentration begünstigt das Auftreten der Fluoreszenzerscheinung. Die auf diese Weise im Tageslicht nachweisbare Folliculinkonzentration beträgt 0,01 γ pro Kubikzentimeter.

Wir untersuchten ferner, ob im filtrierten ultravioletten Licht kleinere Mengen von Folliculin nachweisbar sind als im Tageslicht.[1] Die Lösungen wurden wie oben beschrieben, jedoch mit entsprechend geringerer Folliculinkonzentration hergestellt. Wir beobachteten in nicht fluoreszierenden Eprouvetten sowohl im durchfallenden als auch im auffallenden Licht, wobei sich durchfallendes Licht als günstiger erwies. Diese Versuche ergaben, daß auf diese Weise noch 0,001 γ Folliculin pro Kubikzentimeter sicher nachweisbar ist. Bei niedrigerer Konzentration stört die bläuliche Eigenfluoreszenz der Schwefelsäure. Diese Fluoreszenzreaktion des Folliculins ist stark temperaturabhängig. Wir erhielten die höchste Intensität bei Zimmertemperatur. Bei etwas höherer Temperatur ist das Auftreten der Fluoreszenz schon unsicher und in der unmittelbar nach dem Vermischen mit Schwefelsäure fast siedenden Folliculinlösung ist sie überhaupt nicht nachweisbar. Es ist daher nebst der Schwefelsäurekonzentration auch die Temperatur der untersuchten Lösung zu beachten.

Wir untersuchten ferner, in welchem Maße diese Fluoreszenzreaktion für Folliculin gegenüber anderen verwendeten Sexualhormonen selektiv

[1] Als Lichtquelle des filtrierten ultravioletten Lichtes diente eine U. V.-Lampe nach Haitinger-Reichert. (*M. Haitinger*: Pharm. Monatsh. **12**, 80 (1931); Mikrochemie **9**, 430 (1931); Min. u. Petrograph. Mitt. **45**, 463 (1934).

ist und fanden, daß Dihydrofolliculin und Equilin,[1] die sowohl strukturell wie biologisch dem Folliculin sehr nahestehen, diese Fluoreszenzreaktion gleichfalls, aber mit schwächerer Intensität aufweisen.

Die anderen untersuchten Sexualhormone, Progesteron, Progesteronacetat, Testosteron, Testosteronacetat und Androsteron[2] zeigen diese Reaktion nicht. Demnach ist die beschriebene Fluoreszenzreaktion als weitestgehend selektiv bzw. als spezifisch zu bezeichnen und zum Nachweis des Folliculins geeignet.

Wir untersuchten ferner die wäßrigen Lösungen einiger im Handel erhältlicher Folliculinpräparate. Hogival (Chinoin) und Progynon (Schering-Kahlbaum) gaben positive Reaktion. Glandubolin (Gedeon Richter) und Ovosan (Chinoin) gaben keine Reaktion. Die ebenfalls untersuchten Corpus-luteum-Extrakte Colutoid und Colutamin (Gedeon Richter) und Luteosan (Chinoin), ferner die Hodenextrakte, Extractum Testiculi (Gedeon Richter) und Testosit (Chinoin) gaben ebenfalls negative Reaktion. Die in der Praxis vorkommenden Folliculinpräparate sind fast durchwegs (wegen der höheren Löslichkeit) Lösungen in Ölen.

Da das Folliculin bisher nur auf biologischem Weg nach *E. Bülbring* und *J. H. Burn*[3] nachgewiesen werden konnte, mußten wir uns auch mit dem Nachweis in öligen Lösungen befassen. Es erwies sich als unzulässig, die ölige Lösung ebenso wie die Lösung in absolutem Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure zu versetzen, da diese das Öl verharzt und stark färbt und die dabei entstehenden Stoffe die spezifische Fluoreszenz des Folliculins entweder verdecken oder auslöschen.

Hingegen gelingt der Nachweis des Folliculins in öliger Lösung auf folgende Weise: Die ölige Lösung (etwa 1 ccm) wird in einer Eprouvette tropfenweise mit dem doppelten Volumen etwa 50%iger Natronlauge unter fortwährendem Schütteln versetzt, einige Male stark durchgeschüttelt und dann stehen gelassen. Nach ungefähr 5 bis 10 Minuten ist die Lösung verseift und teilt sich scharf in zwei Schichten: Oben eine weiße, dichte, seifige Masse, unten die überschüssige Lauge. Die obere, verseifte Schicht wird in eine nichtfluoreszierende Eprouvette von 1 ccm Durchmesser einpipettiert und mit dem dreifachen Volumen konzentrierter (98%iger) Schwefelsäure vermischt, wodurch Verharzung (Dunkelfärbung!) und starke Erhitzung eintritt. Nun wird auf Zimmertemperatur gekühlt, einige Male kräftig durchgeschüttelt und einige Zeit stehen

---

[1] Das Dihydrofolliculin erhielten wir von Gedeon Richter, das Equilin von Hoffmann-La Roche.

[2] Die Stoffe wurden uns liebenswürdigerweise von den Herren Prof. *K. H. Slotta*, *E. Schoeller*, *U. Westphal* und der I. G. Farbenindustrie zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

[3] *E. Bülbring* und *J. H. Burn*: Journ. Physiol. 85, 320 (1935).

gelassen. Nach 15 bis 20 Minuten bilden sich zwei Schichten aus; die obere ist schwarz, die untere orangegelb. Bei Betrachtung im filtrierten ultravioletten Licht zeigt die untere, im Tageslicht orangegelbe Schicht eine intensive, gelblichgrüne, für Folliculin charakteristische Fluoreszenz, während die obere, schwarze Schicht nicht fluoresziert. Die Folliculinfluoreszenz tritt auch in diesem Fall nur bei Zimmertemperatur mit voller Intensität auf. Wenn die beiden Schichten durch Schütteln vermischt werden, verschwindet die beschriebene Fluoreszenz.

Wie stark die bei der Behandlung der Öle mit Schwefelsäure entstehenden Zersetzungsprodukte diese Fluoreszenzreaktion stören, zeigt die Tatsache, daß die orangegelbe Schicht einer 20 γ Folliculin enthaltenden Lösung im Tageslicht keine Fluoreszenz aufweist, während in alkoholischer Lösung 0,1 γ Folliculin unter den gleichen Bedingungen nachweisbar ist.

Zur praktischen Erprobung der beschriebenen Methodik untersuchten wir folgende (ölige) Sexualhormonpräparate des Handels: Glandubolin (Gedeon Richter), Hogival (Chinoin), Proginon B oleosa und Progynon B oleosa forte (Schering-Kahlbaum), die alle nach den Angaben der Fabriken Folliculin in verschiedener Menge enthalten sollten. Wir konnten mit unserer Methode Folliculin im Hogival und in einigen Progynonpräparaten nachweisen, nicht aber in Glandubolin. Zur Kontrolle untersuchten wir unter ähnlichen Bedingungen die als Lösungsmittel dienenden Olivenöle des Glandubolins und Hogivals;[1] sie zeigten nicht die spezifische Folliculinfluoreszenz.

Für die praktische Anwendbarkeit unserer Methode spricht auch die Tatsache, daß die Resultate der Fluoreszenzanalyse mit den absorptionsspektroskopischen Versuchsergebnissen von *B. Bugyi*[2] bestens übereinstimmen.

Die mitgeteilten Untersuchungen wurden mit Apparaten durchgeführt, die mit Hilfe der Rockefeller-Foundation angeschafft und uns von Herrn Prof. Dr. *A. v. Kiss* freundlicherweise überlassen wurden, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Zusammenfassung.

Es wird eine fluoreszenzanalytische Methode beschrieben, welche den Nachweis von 0,001 γ Folliculin in 1 ccm wäßriger oder alkoholischer Lösung ermöglicht. Mit gewissen Modifikationen ist diese Methode auch zum Nachweis des Folliculins in öligen Lösungen geeignet.

---

[1] Die genannten Präparate wurden uns liebenswürdigerweise von den Fabriken Richter und Chinoin zur Verfügung gestellt.

[2] *B. Bugyi*: Ztschr. ges. exp. Medizin **101**, 14 (1937) und Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged **6**, 27 (1937).

Summary.

An analytical method based on fluorescence, is described. It is possible to detect, by means of this method, 0,001 γ of folliculine in 1 ccm. of aqueous or alcoholic solution. In a slightly modified form, this procedure can be applied for detecting folliculine in oily solutions.

Résumé.

L'auteur décrit une méthode, permettant de déceler 0,001 γ de folliculine dans 1 ccm. de solution aqueuse ou alcoolique à l'aide de l'analyse de fluorescence. Avec certaines modifications, on peut aussi employer cette méthode pour le décèlement de la folliculine en solution huileuse.

Aus dem „Instituto de Investigaciones Microquímicas" de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario, Argentinien.

Über mikrochemische Reaktionen des Merkuro-Ions.

Von

A. Martini.

(Eingegangen am 8. September 1937.)

S. Augusti[1] hat darauf hingewiesen, daß Merkuro-Salze durch Fällung mit $K_2[Co(CNS)_4]$ bzw. $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ oder durch die aufeinanderfolgende Einwirkung von Alkalirhodanid und Kobaltlösungen gemäß

$$4\,Hg^{\cdot} + Co^{\cdot\cdot} + 6\,CNS' = Hg_4\,[Co(CNS)_6]$$

an der Bildung eines blaugrünen kristallinischen Niederschlages erkannt werden können. Die Erfassungsgrenze dieses Nachweises in Form einer mikrochemischen Kristallfällung beträgt nach *Augusti* 6γ Hg. Bekanntlich verhalten sich gegenüber komplexem Kobaltrhodanid Merkuri-Salze analog wie Merkuro-Salze, wobei jedoch nach *Augusti* Unterschiede in der Größe der Kristalle bestehen, indem für die Merkuro-Verbindung kleinere Kristalle charakteristisch sein sollen.

Bei einer Überprüfung des Nachweises konnte ich zunächst feststellen, daß die Erfassungsgrenze bis auf 0,01 γ Hg herabgesetzt werden kann, wenn man den auf dem Objektträger zur Trockene eingedunsteten Probetropfen in Kollodium einschließt und erst dann das Reagens zusetzt. Hingegen kann der Unterschied in der Größe der Kristalle und die etwas verschiedene Farbnuance der analogen Merkuro- und Merkuri-Verbindungen nicht als charakteristisch gelten, denn bei Variation der Versuchsbedingungen gelingt es, identische Fällungsbilder zu erzeugen.

In der Erwartung, charakteristische Unterschiede zu erhalten, überprüfte ich das Verhalten von Merkuro- und Merkuri-Salzen gegenüber Kalium-Zink-Rhodanid. Bei Verwendung einer Lösung von je 10 g Zinksulfat und Kaliumrhodanid in 30 ccm Wasser erhielt ich mit Merkuro-Salz weiße kristallinische Niederschläge, deren Mikrophotographie in Abb. 1 wiedergegeben ist. Zur Ermittlung der Empfindlichkeit der Reaktion verwendete ich Merkuro- und Merkuri-Salzlösungen, die 1 : 1000,

[1] *S. Augusti*: Gazz. chim. Ital. **64**, 33, 169, 324 (1934).

1 : 10000, 1 : 100000 usw. verdünnt waren. Erfassungsgrenzen unter 10 γ Hg konnten lediglich erreicht werden, wenn der eingedunstete Probetropfen in Kollodium eingeschlossen und hernach erst das Reagens zugesetzt wurde.

Nach dem Verhalten der Fällungen mit Alkalikobalt- bzw. Alkalizinkrhodanid ist es wahrscheinlich, daß bei der Fällung komplexer Doppelrhodanide kein verschiedenes Verhalten von Merkuro- und Merkuri-Salzen zu beobachten ist.

Ein für den Nachweis von Merkuro-Salzen empfehlenswertes Reagens scheint hingegen Pikrolonsäure zu sein. Eine Lösung von 0,1 g Pikrolonsäure, 8 g Alkohol und 7 g destilliertem Wasser, mit dem gleichen Volumen

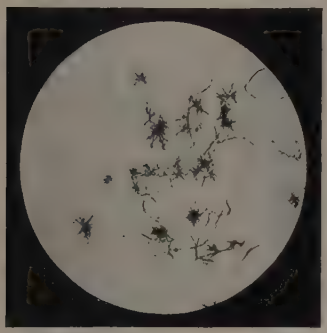


Abb. 1.

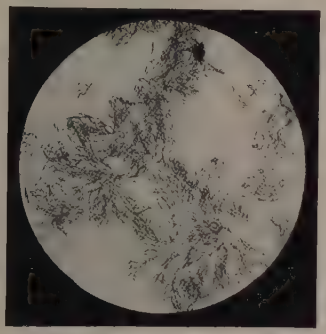


Abb. 2.

Wasser verdünnt, ist ein geeignetes Reagens. Wird ein Tropfen einer Merkuronitratlösung mit einem Tropfen des Reagens vereinigt, fällt ein schmutzigweißer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop die in Abb. 2 wiedergegebenen Formen zeigt. Bei der Überprüfung der Empfindlichkeit an verschieden stark verdünnten Probelösungen zeigt sich, daß bis 0,01 γ Quecksilber (als Merkuro-Ion) nachgewiesen werden kann. Merkuri-Salze ergaben unter den gleichen Versuchsbedingungen mit dem Reagens keinen Niederschlag. In Mischungen von Merkuro- und Merkuri-Salzen im Verhältnis 1 : 10 tritt die Reaktion noch mit größter Klarheit ein. Bei einem Mischungsverhältnis 1 : 1000 der beiden Kationen ist es noch möglich, unter Anwendung der Kollodiumtechnik Merkuro-Ion zu erkennen.

Bekanntlich reagieren auch andere Metalle, wie Calcium, Blei, Kupfer und Alkalimetalle mit Pikrolonsäure unter Bildung weißer Niederschläge. Soll deshalb Merkuro-Salz neben diesen störenden Kationen nachgewiesen werden, so empfiehlt es sich, zunächst Merkuro-Quecksilber und Blei mit Salzsäure auf dem Objekträger abzuscheiden, den Nieder-

schlag vorsichtig abzusondern, zu waschen und dann in verdünnter Salpetersäure zu lösen. Aus dieser Lösung kann das Blei abgeschieden werden, indem man auf der einen Seite die Flüssigkeit mit einer in wäßrige Schwefelsäure getauchten Goldfeder verrührt und dann eine geringe Menge Pikrolonsäure zusetzt. Am entstandenen Niederschlag ist dann das Vorliegen von Merkuro-Quecksilber an der Bildung charakteristischer Kristalle erkennbar.

Silbersalze geben mit dem Reagens keinen Niederschlag.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, daß Merkuro- und Merkuri-Salze sich gegenüber Kalium-Kobalt-Rhodanid und Kalium-Zink-Rhodanid gleichartig verhalten. Die Empfindlichkeit der hierbei auftretenden Kristallfällungen wurde bestimmt.

Als unterscheidendes Reagens zwischen Merkuro- und Merkuri-Salzen erwies sich Pikrolonsäure, die lediglich mit Merkuro-Salzen reagiert und den Nachweis von 0,01 γ Merkuro-Ion gestattet.

Summary.

It has been found that mercurous and mercuric salts react in a similar way with potassium cobalt thiocyanate and potassium zinc thiocyanate. The sensitivity of the resulting crystalline precipitates has been determined.

Picrolonic acid proved to be a reagent by which mercurous salts can be distinguished from mercuric salts: picrolonic acid reacts only with mercurous salts and allows to detect 0,01 γ of mercurous ion.

Résumé.

L'auteur trouva, que les combinaisons mercuriques et mercureuses ont les mêmes réactions sur le sulfocyanure potassique de cobalt et sur le sulfocyanure potassique de zinc. La sensibilité des précipitations de cristaux, qui accompagnent ces réactions, fut déterminée.

L'auteur trouva, qu'on peut distinguer les combinaisons mercuriques des combinaisons mercureuses à l'aide de l'acide picrolonique, qui réagit seulement sur les sels mercureux, en permettant de déceler jusqu'à 0,01 γ de ionènes mercureux.

Aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königl.-Ung. Pázmány-Péter-Universität, Budapest. Vorstand: Prof. Dr. *T. Széki.*

Nachweis von Ferro- und Ferricyanid durch Katalyse.

Von

L. Szebellédy und **M. Ajtai.**

(Eingegangen am 9. September 1937.)

L. Szebellédy und *M. Bártfay*[1] haben eine Methode des katalytischen Nachweises von Mangan ausgearbeitet, welche darauf beruht, daß Perjodate in neutralem Medium mit Paraphenetidin nicht reagieren, während das durch Einwirkung der Perjodsäure auf Manganion entstehende Permanganat das Paraphenetidin sofort zu einem lebhaft violettrot gefärbten Produkt oxydiert. Dabei wird das Permanganat zu Mangansalz reduziert und dieses durch die Perjodsäure wieder zu Permanganat oxydiert.

Bei der Auswahl der für einen ähnlichen katalytischen Nachweis von Ferro- und Ferricyanid geeigneten Substanzen mußte folgendes gefordert werden: Ein Oxydationsmittel, das Ferrocyanid zu Ferricyanid oxydiert, und ein Redoxindikator, welcher durch jenes Oxydationsmittel nur sehr langsam, durch Ferricyanid hingegen augenblicklich zu einem lebhaft gefärbten Produkt oxydiert wird. Wir wählten als Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd, um die bei Verwendung von Perjodat möglichen katalytischen Wirkungen des Mangans auszuschließen, und auf Grund älterer Erfahrungen[1] als Redoxindikator Paraphenetidin. Zunächst stellten wir fest, daß Paraphenetidin in neutraler Lösung durch Spuren von Ferricyanid zu einem lebhaft rotvioletten Produkt oxydiert wird, während sogar ziemlich viel Wasserstoffsuperoxyd erst nach längerer Zeit eine schwache Rosafärbung verursacht.

Ausführung: Die Reaktion wird am zweckmäßigsten folgendermaßen durchgeführt: 4 ccm Probelösung und im parallel anzustellenden Blindversuch 4 ccm Wasser werden in möglichst farblosen Reagensgläsern mit je 0,5 ccm salzsaurer Paraphenetidin-Lösung und 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt, kräftig durchgeschüttelt und im Wasserbad erwärmt. Je nach der Menge des komplexen Eisencyanids tritt nach 1 bis 10 Minuten

[1] *L. Szebellédy* und *M. Bártfay*: Ztschr. analyt. Chem. **106**, 408 (1936).

eine immer intensiver werdende Rotviolettfärbung auf. Die Blindprobe wird erst nach etwa 10 Minuten kaum merklich rosa.[1] Am günstigsten erwies sich folgende Konzentration der

Reagenzien: 1. 0,025%ige salzsaure Lösung von Paraphenetidin,
2. 0,2%ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Lösungen sollen möglichst frisch zubereitet und keinesfalls verwendet werden, wenn sie älter als einige Tage sind.

Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde an Ferricyanidlösungen verschiedener Konzentrationen (10 γ, 1 γ, 0,1 γ, 0,01 γ, 0,001 γ) K_3FeCN_6 pro Kubikzentimeter) ermittelt, indem je 1 ccm der Eisensalzlösung mit 3 ccm Wasser, 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd und 0,5 ccm salzsaurem Paraphenetidin nach obigen Angaben behandelt wurden, wobei folgende Färbungen auftraten:

10	γ/ccm K_3FeCN_6	nach	1	Min.	blaßviolett } Farbintensität
1	„ „	„	1	„	„ } nimmt mit der
0,1	„ „	„	3	„	„ } Zeit zu.
0,01	„ „	„	10	„	schwach blaßviolett.
0,001	„ „	„	10	„	ganz schwach rosa.

Als Vergleichsversuch wurden 4 ccm Wasser mit den gleichen Mengen der Reagenzien versetzt und ebenso behandelt. Diese Vergleichslösung färbt sich nach 10 Minuten ganz schwach rosa und ist von der 0,001 γ enthaltenden Probelösung nicht mehr zu unterscheiden, während die Farbe der 0,01 γ enthaltenden Probelösung von der Vergleichslösung deutlich verschieden ist; die Erfassungsgrenze ist daher 0,01 γ Kaliumferricyanid, die Grenzkonzentration 1 : 500000000.

Wir stellten weiter das Grenzverhältnis fest, bei welchem der Nachweis des Ferricyanids mit Hilfe der obigen Reaktion in Gegenwart der am häufigsten vorkommenden Kationen möglich ist. Die Versuche wurden nach folgendem Schema ausgeführt:

a) 1 ccm Kaliumferricyanidlösung (1 γ Ferricyanid) + x g Salz + + 3 ccm H_2O + 0,5 ccm H_2O_2-Lösung + 0,5 ccm salzsaure Paraphenetidinlösung;

b) 4 ccm H_2O + x g Salz + 0,5 ccm H_2O_2-Lösung + 0,5 ccm salzsaure Paraphenetidinlösung.

Die Versuchsergebnisse sind folgende:

1 g $NaNO_3$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn zuerst die Verunreinigung von Eisen, welche in dem „pro analysi"-Präparat enthalten ist, mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht

[1] In sehr seltenen Fällen kam es vor, daß einzelne Reagensgläser auch nach sorgfältigster Reinigung die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin selbst katalysierten; solche Reagensgläser müssen natürlich ausgeschieden werden.

wird. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich auf dem Wasserbad nach 3 Minuten violett, während die Vergleichsprobe blaßrosa wird.

Neben 1 g KNO_3 oder 1 g NH_4NO_3 gelingt der Nachweis von 1 γ Ferricyanid, wenn die Eisenverunreinigung des „pro analysi"-Präparats wie vorhin mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht wird.

1 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Probe, welche Ferricyanid enthält, färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 1 Minute violett, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

1 g $Ca(NO_3)_2$, 1 g $Sr(NO_3)_2$ oder 1 g $Ba(NO_3)_2$ stören den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die „pro analysi"-Präparate enthalten keine störenden Eisenspuren, so daß die Anwendung von Natriumbifluorid sich hier als überflüssig erwies. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nur sehr schwach violett. (Das $Ba(NO_3)_2$ löst sich in der Probe nur bei Wasserbadtemperatur vollkommen auf.)

1 mg $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Flüssigkeit färbt sich bei Wasserbadtemperatur blaßviolett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt. 10 mg $CoSO_4 \cdot 7$ [illegible] stören den Nachweis von 1 γ Ferricyanid infolge der Eigenfarbe.

0,1 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Fe[illegible] nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 2 Minuten braunviolett, während die entsprechende Vergleichsprobe grün bleibt. 1 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ verdeckt infolge seiner Eigenfarbe die durch 1 γ Ferricyanid hervorgerufene Reaktion.

0,01 g Ferriion in Form von $Fe(NH_4) \cdot (SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ kann mit Hilfe von 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht werden und es kann 1 γ Ferricyanid daneben nachgewiesen werden. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 1 Minute violett, während die Vergleichsprobe nur blaßrosa gefärbt erscheint.

0,1 g $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 3 Minuten violett, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

0,1 g $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn das darin als Verunreinigung enthaltene Eisen zuvor durch Zusatz von 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht wird. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich auf dem Wasserbad nach 10 Minuten violett, während die Vergleichsprobe schwächer gefärbt erscheint.

1 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 3 Minuten rosa, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

0,01 g $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn zuvor die darin enthaltenen Eisenspuren mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht werden und die Probe zum Abstumpfen der Säure mit 0,05 g Natriumacetat versetzt wird. Unter diesen Umständen nimmt

die Ferricyanid enthaltende Probe auf dem Wasserbad nach 3 Minuten eine schmutziggelbe Farbe an, während die Vergleichsprobe schmutziggrün bleibt.

0,1 g $H_4As_2O_7$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die Lösung vorerst mit 0,2 g Natriumacetat abgestumpft wird. Unter diesen Umständen färbt sich die Ferricyanid enthaltende Probe nach 1 Minute auf dem Wasserbade blaßviolett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt. As_2O_3 stört den Ferricyanidnachweis.

0,05 g Kaliumantimonyltartrat stören den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn zuvor die darin enthaltenen Eisenspuren mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht werden. Bei Wasserbadtemperatur färbt sich die Ferricyanid enthaltende Probe nach 3 Minuten violett, die entsprechende Vergleichsprobe bleibt farblos.

0,1 g $Na_2SnCl_6 \cdot 6\ H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn zwecks Bindung des verunreinigenden Eisens 0,05 g Natriumbifluorid und zum Abstumpfen der Säure 0,2 g Natriumacetat hinzugefügt werden. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich auf dem Wasserbad nach 3 Minuten violett, die Vergleichsprobe kaum merklich rosa.

0,1 g $AgNO_3$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die darin enthaltenen Kupferspuren durch Hinzufügen von 0,2 ccm 1%iger Natriumoxalatlösung unschädlich gemacht werden. Durch das Versetzen mit Natriumoxalat entsteht sowohl in der Ferricyanid enthaltenden Probe als auch in der Vergleichsprobe ein Niederschlag. Erstere färbt sich auf dem Wasserbad nach 2 Minuten violett, wobei der Niederschlag den größten Teil des Farbstoffes adsorbiert, letztere bleibt während der gleichen Zeit farblos.

0,1 g $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\ H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur schon nach $^1/_2$ Minute blaßviolett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Bei der Untersuchung des Merkuriions gingen wir von einer Lösung aus, welche in 100 ccm 0,33 g Merkurinitrat und 3 ccm $^1/_{10}$ n-Salzsäure enthielt. Aus dieser Lösung brachten wir 3 ccm, entsprechend 0,01 g Merkurinitrat, in die zu untersuchende Probe. 0,01 g Merkurinitrat stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die Spuren von Eisen mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht werden und die Lösung mit 0,05 g Natriumacetat abgestumpft wird. Unter diesen Umständen färbt sich die Probe bei Wasserbadtemperatur nach 4 Minuten blaßviolett, die Vergleichsprobe blaßrosa.

$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ stört schon in einer Menge von 1 mg den Nachweis von 1 γ Ferricyanid beträchtlich. Die störende Wirkung des Cupriions kann durch Natriumoxalat ausgeschaltet werden, und zwar sind zur Verdeckung der störenden Wirkung von 1 mg $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ 2 mg Natriumoxalat nötig. Unter diesen Umständen färbt sich die Ferricyanid enthaltende Probe bei Wasserbadtemperatur nach 5 Minuten schmutzigviolett, während die Vergleichsprobe nur schwach violettgetönt grün

bleibt. Die 5 ccm des Reaktionsgemisches dürfen nicht mehr als 1 mg Kupfersulfat enthalten, denn nur diese Menge kann durch 2 mg Natriumoxalat unschädlich gemacht werden. Andererseits darf die Probe nicht mehr als 2 mg Natriumoxalat enthalten, weil eine größere Menge die Empfindlichkeit des Ferricyanidnachweises beeinflußt.

0,1 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die Eisenspuren mit 0,05 g Natriumbifluorid unschädlich gemacht werden und die Lösung mit 0,10 g Natriumacetat abgestumpft wird. Unter diesen Umständen färbt sich die klare Flüssigkeit über dem Niederschlag der Ferricyanid enthaltenden Probe auf dem Wasserbad nach 3 Minuten rosa, während in der Vergleichsprobe die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt.

1 g $Cd(NO_3)_2$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich bei Wasserbadtemperatur nach 2 Minuten blaßviolett, die Vergleichsprobe nur blaßrosa.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt einen Überblick der Versuchsergebnisse; sie zeigt, bei welchen Grenzverhältnissen wir Ferricyanid mit Hilfe der erläuterten Reaktion neben den häufigsten Kationen bzw. ihren Salzen nachweisen konnten.

I.	II.	III.
$*AgNO_3$	$H_4As_2O_7$	$CoSO_4 \cdot 7\ H_2O$
1 : 100000	1 : 100000	1 : 1000
$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\ H_2O$	$\circ SbO \cdot C_4H_4O_6 \cdot K \cdot {}^1/_2H_2O$	$NiSO_4 \cdot 7\ H_2O$
1 : 100000	1 : 50000	1 : 100000
$\circ Hg(NO_3)_2$	$\circ Na_2SnCl_6 \cdot H_2O$	$\circ Fe(NH_4) \cdot (SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$
1 : 10000	1 : 100000	1 : 10000
$\circ Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$		$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$
1 : 100000		1 : 1000000
$*CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$		$\circ KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$
1 : 1000		1 : 10000
$Cd(NO_3)_2$		$\circ ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$
1 : 1000000		1 : 100000
		$MnSO_4 \cdot 5\ H_2O$
		1 : 100000

IV.	V.
$Ca(NO_3)_2$	$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$
1 :1000000	1 : 1000000
$Sr(NO_3)_2$	$\circ NaNO_3$
1 : 1000000	1 : 1000000
$Ba(NO_3)_2$	$\circ KNO_3$
1 : 1000000	1 : 1000000
	$\circ NH_4NO_3$
	1 : 1000000

Das *-Zeichen vor einzelnen Kationen bedeutet, daß die störende Wirkung des Kupfers mit Natriumoxalat verdeckt werden muß. Das ○-Zeichen weist darauf hin, daß die störende Wirkung des Eisens mit Natriumbifluorid verdeckt werden muß.

Ferner stellten wir das Grenzverhältnis fest, bei welchem der Ferricyanidnachweis in Gegenwart der häufigsten Anionen auf die beschriebene Weise möglich ist. Die Versuche wurden nach dem gleichen Schema ausgeführt wie bei den Kationen.

1 g $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe nimmt bei Wasserbadtemperatur nach 1 Minute eine violette Farbe an, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

0,1 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die Probe mit Salpetersäure gegen Lackmuspapier sorgfältig neutralisiert wird. Unter diesen Umständen färbt sich die Ferricyanid enthaltende Probe bei Wasserbadtemperatur blaßviolett, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

0,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die Probe zuerst mit Salpetersäure gegen Lackmuspapier sorgfältig neutralisiert wird. Unter diesen Umständen färbt sich die Ferricyanid enthaltende Probe bei Wasserbadtemperatur nach 1 Minute blaßviolett, während die Vergleichsprobe farblos bleibt.

Chlorid stört den Ferricyanidnachweis insofern, als es die zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin verlaufende Reaktion selber katalysiert. Seine störende Wirkung kann mit Silbernitrat ausgeschaltet werden. Zu diesem Zweck kann nur Silbernitrat verwendet werden, welches frei von Kupferverunreinigungen ist. Es wird bereitet, indem Silbernitrat in salpetersaurer Lösung bei 1,38 Volt Badspannung elektrolysiert wird.[1] Das auf der Platindrahtnetzkathode abgeschiedene Silber wird in Salpetersäure „pro analysi" gelöst und die erhaltene Lösung zur Trockene verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu vertreiben. Wir benützten zu dem Versuch derartig gereinigtes Silbernitrat und fanden, daß 1 mg NaCl den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht stört, wenn das Chlorid vorher mit 1 ccm 1%iger $AgNO_3$-Lösung unschädlich gemacht worden ist. Unter solchen Umständen färbt sich die milchige Flüssigkeit auf dem Wasserbade nach 3 Minuten rosa, während die Vergleichsprobe kaum merklich gefärbt ist. Nach dem Abkühlen der Proben war der Farbunterschied noch besser beobachtbar.

1 mg KBr stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die störende Wirkung des Bromids mit 1 ccm 1%iger $AgNO_3$-Lösung ausgeschaltet wird. Unter diesen Umständen färbt sich die milchige Flüssigkeit bei Wasserbadtemperatur nach 5 Minuten bräunlichviolett, während die Vergleichsprobe nur blaßgefärbt erscheint. Nach Abkühlen macht sich der Unterschied noch mehr bemerkbar.

0,1 mg KJ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn das Jodid zuvor durch Versetzen mit 1 ccm 1%iger $AgNO_3$-Lösung unschädlich ge-

[1] *W. Böttger*: Physikalische Methoden der analyt. Chemie, Leipzig 1936. S. 205.

macht wird. Unter diesen Umständen färbt sich bei Wasserbadtemperatur die gelbe milchige Flüssigkeit nach 10 Minuten bräunlich. Die Vergleichsprobe ist blasser. Nach dem Abkühlen ist der Intensitätsunterschied größer.

1 g $NaNO_3$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht, wenn die störende Wirkung der darin enthaltenen Eisenspuren mit 0,05 g Natriumbifluorid ausgeschaltet wird. Auf diese Art zeigt die Ferricyanid enthaltende Probe bei Wasserbadtemperatur nach 3 Minuten eine schwach violette Färbung, die Vergleichsprobe ist kaum rosa gefärbt.

0,1 g $KClO_3$ stört den Nachweis von 1 γ Ferricyanid nicht. Die Ferricyanid enthaltende Probe färbt sich nach 2 Minuten auf dem Wasserbad violett, die Vergleichsprobe bleibt farblos.

Jodate und Bromate stören stark, da sich in ihrer Gegenwart Paraphenetidin rot färbt.

Die folgende Zusammenstellung zeigt, bei welchen Grenzverhältnissen wir Ferricyanid mit Hilfe der erläuterten Reaktion neben den häufigsten Anionen bzw. ihren Salzen nachweisen konnten:

$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	□NaCl	KNO_3
1 : 1000000	1 : 1000	1 : 1000000
$Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$	□KBr	$KClO_3$
1 : 100000	1 : 1000	1 : 100000
$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$	□KJ	$KBrO_3$
1 : 100000	1 : 100	stört
		KJO_3
		stört

Das □-Zeichen bedeutet, daß die störende Wirkung des betreffenden Anions durch Zusatz von $AgNO_3$-Lösung beseitigt werden muß.

Zusammenfassung.

Es wird ein Nachweis von Ferro- und Ferricyanid mit Wasserstoffsuperoxyd und Paraphenetidin beschrieben, der darauf beruht, daß die an sich langsam verlaufende Oxydation des Paraphenetidins durch Wasserstoffsuperoxyd durch Ferricyanid (bzw. durch Ferrocyanid + Wasserstoffsuperoxyd) katalysiert wird. Empfindlichkeit und Grenzverhältnisse dieser Farbreaktion wurden bestimmt.

Summary.

A test for ferricyanide by means of hydrogen peroxide and para phenetidine is described. It is based on the fact that oxydation of para phenetidine by hydrogen peroxide, being slow in itself, is catalized by ferricyanide (or ferrocyanide + hydrogen peroxide). Sensitivity and "limits of proportion" of this colour reaction are determined.

Résumé.

L'auteur décrit le décèlement du cyanure ferreux et du cyanure ferrique avec le peroxyde d'hydrogène et la paraphénétidine. L'oxydation de la paraphénétidine par le peroxyde d'hydrogène qui, de coutume, ne se fait que lentement, est catalysée par le cyanure ferrique (cyanure ferreux + peroxyde d'hydrogène). La sensibilité de cette réaction colorante fut déterminée.

Research Department, Analytical Section, Imperial Chemical Industries, Ltd., Dyestuffs Group, Manchester.

A Colorimetric Method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter.

By

N. Strafford.

(Eingegangen am 20. September 1937.)

Most methods for the determination of minute amounts of tin depend upon the reducing action of the stannous ion, after destruction of the organic matter by either dry or wet combustion.[1] The stannous salt is determined by titration with an oxidising agent, usually 0,005 *N* iodine. In applying this method, several precautions have to be observed carefully, and most observers find it necessary to employ a comparatively large weight of the organic material, at least 25 g., and in some cases as much as 100 g.[1] The oxidation of such a large amount of organic matter is usually a tedious operation.

Stannous salts may be *detected* colorimetrically by means of dimethylglyoxime in conjunction with a ferric salt,[2] cacotheline (a nitro derivative of brucine),[3] α-dinitrodiphenylamine sulphoxide,[4] molybdic acid,[5] or phosphomolybdic acid.[6, 7] The molybdenum blue reaction has also been proposed for the determination of tin.[8]

Obviously no reaction of the above type is specific for tin, since a number of other reducing agents cause interference if present.

R. E. D. Clark[9] has described a colorimetric method depending on

[1] For bibliography on combustion see *G. Lunde* and *E. Mathiesen*: Journ. Soc. chem. Ind. **203** T (1934).

[2] *F. Feigl*: Chem.-Ztg. **43**, 861 (1919).

[3] *G. Gutzeit*: Helv. chim. Acta **12**, 720 (1929).

[4] *Buchanan* and *Shryver*: Reports of British Inspector of Foods, Nr. 7, 1 (1908).

[5] *C. Zenghelis*: Ztschr. physikal. chem. Unterr. **24**, 137 (1911).

[6] *G. Denigès*: Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 802 (1920).

[7] *F. Feigl*: Chem.-Ztg. **47**, 561 (1923). — *F. Feigl* and *F. Neuber*: Ztschr. analyt. Chem. **62**, 382 (1923).

[8] *G. F. Hüttig*: Chem.-Ztg. **47**, 341 (1923).

[9] *R. E. D. Clark*: Analyst **61**, 242 (1936).

the red colour of the tin derivatives of 4-methyl-1:2-dimercaptobenzene and 4-chloro-1:2-dimercaptobenzene. Even these, however, are not *specific* for tin, as some other metals, particularly copper, bismuth and nickel, give coloured derivatives. Hence in applying these reagents to the colorimetric determination of tin a preliminary separation of the tin from other metals would be necessary in many cases.

The method described in the present communication was devised in 1932, and a very brief description of it was given in 1933.[1] It is an adaptation to quantitative work of *Feigl*'s[2] modification of the phosphomolybdenum blue reaction.[3]

Preliminary search had shown that dimethylglyoxime and cacotheline, although valuable for diagnostic purposes, are unsatisfactory for quantitative measurements as the colours produced fade rapidly, and it was not found possible to obtain reproducible colours from α-dinitrodiphenylamine sulphoxide.

Direct application of the molybdic acid method[4] was found unsatisfactory owing to the instability of the colour in aqueous solution. *Feigl*, like *Denigès*,[5] recommended the use of phosphomolybdic acid instead of molybdic acid, and made the valuable observation that the "molybdenum blue" is extractable by amyl alcohol, the colour thus being concentrated in a smaller volume, with consequent increase in sensitivity. *Feigl* was directly concerned with the detection of tin, but suggested that the method might prove applicable to quantitative work. The present investigation showed such to be the case. Extraction of the "molybdenum blue" with amyl alcohol was found to have the important advantage that the blue amyl alcohol solution, unlike the original aqueous solution, is comparatively stable in air, and hence suitable for accurate colorimetric evaluation. The amyl alcohol solution of the molybdenum blue is slightly opalescent, but it was found possible to make it optically clear by the addition of about 10% of its volume of ethyl alcohol.

Interference from other substances.

Powerful reducing agents, including a number of organic compounds, give the same reaction as tin. The method provides for the destruction of organic matter by wet oxidation. During this process inorganic reducing

[1] *N. Strafford*: The Detection and Determination of Small Amounts of Inorganic Substances by Colorimetric Methods. London: Institute of Chemistry. 1933.

[2] *F. Feigl*: Chem.-Ztg. **47**, 561 (1923). — *F. Feigl* and *F. Neuber*: Ztschr. analyt. Chem. **62**, 382 (1923).

[3] *G. Denigès*: Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 802 (1920).

[4] *G. F. Hüttig*: Chem.-Ztg. **47**, 341 (1923).

[5] *G. Denigès*: Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 802 (1920).

agents such as hydrosulphites, sulphites and sulphides are also destroyed.[1] Of the commonly occurring metals only copper and titanium give a similar reaction to tin under the conditions of the test. It was therefore necessary to devise methods for their elimination. The following are without effect: platinum, silver, mercury, lead, arsenic, antimony, bismuth, zinc, cadmium, nickel, cobalt, iron, aluminium and chromium.

Table I. Effect of increasing amounts of reagent. Colour of amyl and ethyl alcohol solution, *Lovibond* blue units. 0,25 in. (0,63 cm.) cell.

Volume of phosphomolybdate reagent ml.	Volume of Sn solution, ml. (1 ml. = 0,0001 gm. Sn)			
	0[2]	1,0	2,0	3,0
1	—	1,0	2,0	1,7
4	—	3,0	4,4	5,0
7	—	3,7	5,9	6,5
10	1,2	3,9	5,8	7,7
15	—	—	—	8,0

Reduction of the Tin to Sn(II) and formation of "Molybdenum Blue".

The reduction of the tin (in hydrochloric acid solution) is conveniently effected by heating with a little pure aluminium foil. This operation and the subsequent formation of molybdenum blue must be carried out in an inert atmosphere, e. g. carbon dioxide.

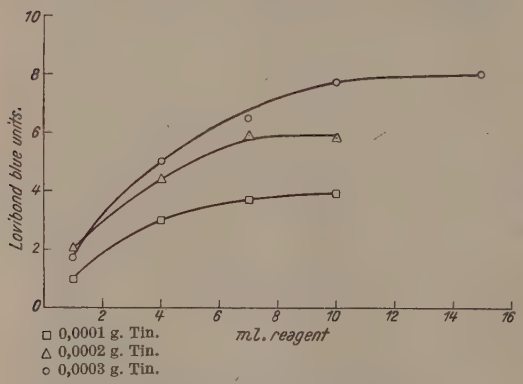


Fig. 1. Effect of increasing amounts of reagent.

During preliminary work difficulty was experienced in obtaining reproducible results, the colour obtained from the same amount of tin varying considerably. It was then found that a considerable excess of the phosphomolybdate reagent is necessary in order to obtain full development of colour and consistent results. — See Table I and Figure 1.

Separation of tin from copper.

a) *By dithizone.* Copper may be extracted from acid solution by chloroform, as the dithizone complex.[3] When a solution containing

[1] Any remaining traces of SO_2 are removed during the reduction with aluminium in hot hydrochloric acid solution, prior to formation of the molybdenum blue.

[2] Blank on reagents.

[3] *H. Fischer* and *G. Leopoldi*: Angew. Chem. **47**, 90 (1934).

0,2 mgm. tin and 0,1 mgm. copper was extracted in this manner, the residual aqueous solution contained only 0,12 mgm. of tin, i. e. 40% of the tin had been removed with the copper.

b) *By sodium diethyldithiocarbamate.* Copper diethyldithiocarbamate is also extractable from aqueous solution by chloroform.[1] When a solution containing only tin (0,2 mgm.) was treated in ammoniacal solution with sodium diethyldithiocarbamate and extracted with chloroform, all the tin remained in the aqueous layer. But in a solution containing also copper (0,5 mgm.) approximately 50% of the tin was carried along with the copper into the chloroform solution.

Table II. Removal of copper as sulphide from alkaline solution.
The solutions contained 0,5 mgm. of each of Pb, Cu, Zn, Ti and Fe.

	Tin, mgm.		
Taken.....	0,05	0,10	0,20
Found.....	0,06	0,10	0,18

c) *As alkali stannate.* After the failure of methods a and b above, resort was made to separation of copper as sulphide from alkaline solution. The filtered solution containing the thiosalt was acidified ($p_H = 3$) and the precipitated tin sulphide filtered off, in the presence of a little lead sulphide as carrier. (Tartaric acid was present to keep any titanium in solution.) By this method a satisfactory recovery of tin was attained, as shown by the figures in Table II. Subsequently however, the more convenient separation by thiourea (see below) was evolved, and the sulphide method was abandoned.

Table III. Separation of tin from copper by thiourea.
The solutions contained 0,5 mgm. of each of Pb, Cu, Zn, Ti and Fe.

	Tin, mgm.	
Taken	0,20	0,20
Found	0,18	0,20

d) *By Thiourea. C. Mahr*[2] has recently shown that thiourea forms complexes with certain metals. By the addition of thiourea to an acid solution containing copper and tin the present author has found it possible to prevent the precipitation of copper sulphide, and to obtain a quantitative recovery of tin (as sulphide) (see Table III).

Separation of tin from titanium.

In the separation of tin as sulphide in the thiourea method, the titanium remains in solution, provided this contains tartaric acid. The results already given in tables II and III show that the titanium is completely eliminated.

Sensitivity of the method.

The method will indicate the presence of 0,02 mgm. of tin. When using 5 g. of sample, this corresponds to 4 parts of tin per million. For

[1] *T. Callan* and *J. A. R. Henderson*: Analyst **54**, 650 (1929).
[2] *C. Mahr*: Angew. Chem. **50**, 412 (1937).

tin contents of 10 parts per million and upwards, the accuracy is of the order of $\pm$ 10%.

Procedure.

Special Solutions.

Phosphomolybdate reagent.

Solution A. 2,5 g. of molybdic acid are dissolved in 50 ml. *N* sodium hydroxide solution and the solution diluted to 100 ml. with 2 *N* sulphuric acid.

Solution B. 0,44 g. of sodium dihydrogen phosphate, NaH_2PO_4, H_2O, is dissolved in 100 ml. of water.

For use in the determination of tin a solution is made by mixing 10 ml. of solution A and 4 ml. of solution B and diluting to 200 ml.

The mixed reagent slowly deteriorates on keeping and it is advisable to use a freshly prepared mixture for each series of determinations, and also to verify the calibration curve at one point at the same time.

Standard Tin Solution.

Solution A. 0,1 g. of pure tin is dissolved in, and then diluted to 100 ml. with, dilute hydrochloric acid (equal volumes of concentrated acid and water).

Solution B. 10 ml. of solution A are diluted with water to 100 ml.

Solution B is unstable and must be made freshly immediately before use.

All the reagents used should be of high purity.

5 g. of the sample under test, contained in a *Kjeldahl* flask, are submitted to a process of wet oxidation with nitric acid and sulphuric acid. For many organic materials the procedure recommended by the Society of Public Analysts Committee on the Determination of Arsenic, Lead and other Poisonous Metals in Food-Colouring Materials[1] is suitable. In the case of samples rich in fat, a preliminary separation of the fat may be desirable.[2]

a) *Titanium absent.* After wet oxidation is complete, the solution is evaporated till the sulphuric acid fumes strongly. After allowing to cool, 20 ml. of water are added and the solution is again heated to fuming, in order to remove most of the nitric acid. After diluting to 100 ml. with water 5 g. of thiourea are dissolved in the solution, and ammonia solution (S. G. 880) added gradually until only a slightly acid reaction is given on Congo Red paper. After cooling, the solution is saturated with hydrogen sulphide, heated on a steam bath for 30 minutes, and allowed to stand for another 30 minutes. It is then filtered through a

[1] Analyst **55**, 102 (1930).

[2] For bibliography on combustion see *G. Lunde* and *E. Mathiesen*: Journ. Soc. chem. Ind. **203** T (1934).

folded filter paper (11 cm., similar in texture to a *Whatman* No. 44), the paper and precipitate washed three times with 10 ml. of saturated hydrogen sulphide water and then transferred to a 100 ml. *Kjeldahl* flask. The beaker is washed with 20 ml. of hot dilute nitric acid (approx. 35% HNO_3) and the washings added to the flask.

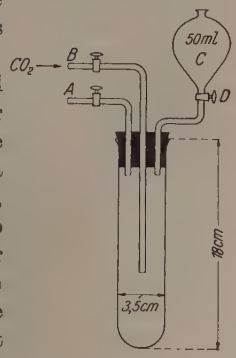


Fig. 2.

1 ml. of concentrated sulphuric acid is added and the contents of the flask are digested over a Bunsen flame, until the paper and precipitate appear to be completely oxidised. At this stage a few drops of hydrogen peroxide solution (30% H_2O_2, "100 volumes") are added from time to time to ensure complete oxidation of organic matter. After cooling, 10 ml. of water are added and the solution is heated until the sulphuric acid fumes. The residue after cooling is transferred to a boiling tube about 18 cm. long and 3,5 cm. in diameter using 25 ml. of dilute hydrochloric acid (15% HCl) to wash out the flask.[1] The boiling tube is fitted with a rubber stopper through which pass a 50 ml. tap funnel and two delivery tubes A and B fitted with taps, one short and the other (B) reaching to just above the level of the liquid in the boiling tube. (See Figure 2.)

0,1 g of aluminium foil is added and with the tap funnel closed and tap A open a fairly rapid current of carbon dioxide is passed through the apparatus. The boiling tube is gently heated and when the reaction subsides the contents are gradually raised to the boil and boiling is continued until normal bubbles appear (about 1 to 2 minutes). Tap A is then closed and the apparatus immersed in a bath of ice and water until cool. Tap A is opened and 15 ml. of the mixed phosphomolybdate reagent run in through the tap funnel. Tap A is then closed and the contents of the tube well mixed by gentle shaking. After 5 minutes, 10 ml. of amyl alcohol are introduced in a similar manner, and the liquids mixed by gentle shaking.

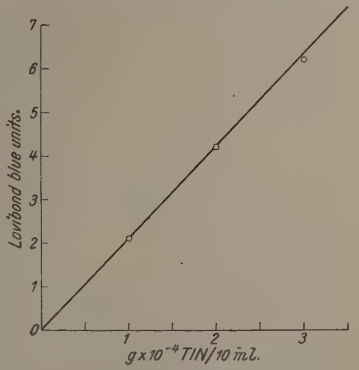


Fig. 3. Colorimetric Determination of Tin by "Molybdenum blue", Lovibond calibration Curve, 1/4" inch cell.

[1] This applies to samples containing up to 60 parts per million of tin. Where a higher tin content is expected, the solution should be diluted to 50 ml. and a suitable aliquot, up to 25 ml., taken for the test.

Throughout the whole of this operation the atmosphere of carbon dioxide is maintained in the boiling tube. The apparatus is then dissembled and the contents of the tube poured into a 50 ml. separating funnel. When the amyl alcohol has separated, the lower aqueous layer is rejected and the amyl alcohol run into a 10 ml. stoppered cylinder. 1 ml. ethyl alcohol is added, and after mixing the volume of the solution is adjusted to 10,0 ml. The solution is then transferred to a $^1/_4$ inch cell, the blue colour measured by means of the *Lovibond* tintometer the blue units only being recorded.

A calibration curve is constructed by treating 1 ml., 2 ml. and 3 ml. of standard tin solution (B) in a similar manner (a typical calibration curve is shown in Figure 3). If the blue colour is deeper than that corresponding to the 3 ml. standard, the determination must be repeated on a suitable aliquot of the solution from the wet oxidation of the sulphides (see note 1, page 311).

Alternatively the colorimetric evaluation may be carried out by means of a photoelectric absorptiometer[1] or other colorimeter such as the Zeiss step photometer.

b) *Titanium present as well as copper.* The procedure is exactly the same as described above except that 2 g. of tartaric acid are added to the solution from the wet oxidation, immediately prior to the addition of ammonia.

In the presence of the tartaric acid the tin sulphide is more finely divided and the solution filters more slowly, but the recovery of the tin is not affected.

Summary.

1. Very small amounts of tin (20 γ) can be determined quantitatively by the molybdenum blue reaction.

2. An essential feature is the extraction of the molybdenum blue by amyl alcohol.

3. The only interfering metals are copper and titanium.

4. Tin is separated from copper as the alkali stannate or, alternatively, as sulphide, the formation of copper sulphide being prevented by thiourea.

5. Tin is separated from titanium by precipitation as sulphide in presence of tartaric acid.

Zusammenfassung.

1. Sehr kleine Zinnmengen (20 γ) lassen sich mittels der Molybdänblaureaktion quantitativ bestimmen.

2. Das Verfahren besteht im wesentlichen in einer Extraktion des Molybdänblaus mit Amylalkohol.

3. Von Metallen stören nur Kupfer und Titan.

[1] *N. Strafford*: Analyst **61**, 170 (1936).

4. Das Zinn wird vom Kupfer entweder als Alkalistannat oder als Sulfid getrennt, wobei die Bildung von Kupfersulfid durch Thioharnstoff verhindert wird.

5. Das Zinn wird vom Titan durch Fällung als Sulfid in Gegenwart von Weinsäure getrennt.

Résumé.

1⁰ On peut déterminer quantitativement de très petites quantités d'étain à l'aide de la réaction de bleu de molybdène.

2⁰ On exécute cette analyse, en extrayant le bleu de molybdéne avec de l'alcool amylique.

3⁰ Le cuivre et le titane sont les seuls métaux, qui troublent cette réaction.

4⁰ On sépare l'étain du cuivre comme stannate alcalin ou comme sulfure, en empêchant la formation de sulfure de cuivre.

5⁰ L'étain est séparé du titane par précipitation comme sulfure, en présence d'acide tartrique.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

Sur le micro-dosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique.[1]

Par

P. Wenger, Ch. Cimerman et A. Corbaz.

(Eingegangen am 27. September 1937.)

L'acide anthranilique forme avec le cation cobalt un précipité rose, cristallin, de formule $Co\,(C_7H_6O_2N)_2$.

H. Funk et *M. Ditt*[2] ont montré que la précipitation est quantitative et ils ont établi une macro-méthode de dosage de cet élément.

Après étude des différents facteurs jouant un rôle dans ce dosage, soit:

1° la quantité de cobalt,
2° le volume,
3° le p_H,
4° la concentration et la quantité de réactif,
5° le liquide de lavage,
6° la température et la durée de séchage,

nous avons établi une micro-méthode gravimétrique rapide et précise en employant la technique microchimique du filtre-becher de *E. Schwarz-Bergkampf*.[3]

Préparation du réactif.

On dissout 0,2 gr. d'acide anthranilique pur, pro analysi, dans 1,6 c. c. NaOH N.; après dilution avec 8 c. c. d'eau bidistillée on filtre sur filtre sec, amène le p_H à 6 au moyen de 6 à 7 gouttes d'acide acétique à 5%; on obtient ainsi 10 c. c. de réactif à 2%. Le p_H est vérifié sur une partie aliquote au moyen de l'indicateur universel de Merck. Le réactif, conservé

---

[1] Suite de l'étude sur l'acide anthranilique comme réactif en analyse microchimique quantitative. *Ch. Cimerman* et *P. Wenger*: Sur le micro-dosage du zinc au moyen de l'acide anthranilique. Mikrochemie, **18**, 53 (1935). Cf.: *W. Prodinger*: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Stuttgart 1937, S. 29.

[2] *H. Funk* et *M. Ditt*: Ztschr. analyt. Chem. **93**, 241 (1933).

[3] *E. Schwarz-Bergkampf*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

dans un flacon brun à l'abri de la lumière est presque incolore. Il doit être fraichement préparé tous les deux jours.

Mode opératoire: On introduit dans un filtre-becher Jéna G_4 2 c. c. de solution neutre ou très légèrement acide),[1] mais pas acétique, contenant de 0,1 mgr. à 4 mgr. de cation cobalt^{++}. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc cuivre,[2] maintenu à 170°. On ajoute, goutte à goutte, le réactif en excès variable suivant la quantité de cobalt, soit:

un excès de 90% à 130% (optimum = 115%) pour des quantités de cobalt comprises entre 1 et 4 mgr. (c.-à-d. 0,5 c. c. pour chaque mgr. de Co^{++}),

un excès de 330% à 335% pour des quantités de cobalt comprises entre 1 et 0,2 mgr. (c.-a.-d. 0,1 c. c. pour chaque 0,1 mgr. de Co^{++}),

un excès de 600% à 770% pour des quantités inférieures à 0,2 mgr. (c.-à.-d. 0,16 à 0,2 c. c. pour chaque 0,1 mgr. de Co^{++}).

On agite, on chauffe de nouveau jusqu'à commencement d'ébullition, on laisse reposer 10 minutes. On filtre, on lave une fois avec 2 c. c. d'anthranilate de sodium à 0,2%, puis deux fois avec 1 c. c. d'alcool. On sèche pendant 15 minutes dans l'étuve[3] chauffée à 120° à 130°, en aspirant doucement avec la trompe. Après refroidissement en dehors de l'étuve, on essuie le filtre-becher avec une flanelle humide puis avec deux peaux de chamois; on laisse reposer 15 minutes sur un bloc de nickel à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc dans la balance et 5 minutes sur le plateau de la balance; on pèse à la 25e minute.

Voici, à titre de renseignements, quelques résultats tirés de nombreuses analyses faites par cette méthode:

Tableau.

Essais N°	C. c. de solution titrée de cobalt	Quantité de cobalt théorique en mgr.	Excés de réactif à 2%	Poids du précipité obtenu en mgr.	Quantité de cobalt trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	2	4,044	136%	22,740	4,049	+ 0,005
2	2	4,044	115%	22,700	4,042	— 0,002
3	1	2,022	115%	11,355	2,022	—
4	0,5	1,011	335%	5,685	1,012	+ 0,001
5	0,06	0,121	616%	0,680	0,121	—

Comme le montre ce tableau, les résultats sont précis.

[1] D'après *H. Gôto*, Journ. chem. Soc. Japan **55**, 1156 (1934). Cf. Ch. Abstracts **29**, 1029 (1935), on obtient une précipitation complète du cobalt à partir du p_H 4,41.

[2] *F. Pregl*: Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 74.

[3] L'étuve pour filtres-becher est fournie par la maison Paul Haack, Vienne IX.

Remarques.

1⁰ Nettoyage des filtres-bechers. On dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on lave plusieurs fois à l'eau chaude puis à l'alcool; on sèche comme pour l'analyse.

2⁰ Les dosages pour l'établissement de cette méthode ont été faits avec une solution de Co $(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$, puriss. de Merck dont le titre est établi par électrolyse.[1] Titre de la solution: 2,022 mgr./c. c. Co^{++}.

3⁰ Nous poursuivons l'étude de ce dosage au moyen de la technique de *Pregl* (Filterröhrchen) et celle d'*Emich* (Filterstäbchen) ainsi que par la méthode volumétrique bromométrique.[2].

Résumé.

L'auteur transforme la macrométhode de *H. Funk* et de *M. Ditt* pour déterminer le cobalt avec l'acide anthranilique en microméthode gravimétrique. Cette méthode trés exacte, est décrite en détail.

Zusammenfassung.

Die von *H. Funk* und *M. Ditt* angegebene Makromethode zur Bestimmung des Kobalts mit Anthranilsäure wird nach Ermittlung der passenden Reaktionsbedingungen zu einer gravimetrischen Mikromethode umgearbeitet. Die Ausführung dieser genauen Methode wird beschrieben.

Summary.

A gravimetric micro method for determining cobalt by means of anthranilic acid, based on the macro method of *H. Funk* and *M. Ditt*, has been developed. The performance of this accurate method is described.

---

[1] *F. P. Treadwell*: Manuel de Chimie analytique II. Analyse quantitative, 4e édit. française 1934, p. 132.

[2] Communication de ces résultats a été faite à la séance de juillet 1937 de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien,
Vorstand: Prof. Dr. *R. Wasicky*.

Ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat mit vollständig eingebautem Thermometer.

Von

L. Fuchs.

(Eingegangen am 30. September 1937.)

Mit dem Aufschwung, den die mikrochemischen Arbeitsmethoden in den letzten Dezennien erfahren haben, wuchs auch das Interesse für Apparate, die eine verläßliche Schmelzpunktbestimmung kleinster Substanzmengen und deren Sublimation bei gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung gestatten. Die früher für derartige Zwecke verwendeten Apparate seien hier nicht erwähnt, da sie wegen ihrer Kompliziertheit oder Ungenauigkeit meist nur als Notbehelf zu Mikroschmelzpunktbestimmungen herangezogen werden konnten und eine Zusammenstellung der Literatur bereits an anderer Stelle von *G. Klein*,[1] *L. Kofler* und *H. Hilbck*[2] ozw. *L. Kofler* und *W. Dernbach*[3] bei Beschreibung ihrer eigenen Apparate gegeben wurde. Neuerdings sind dann noch einige Mikroschmelzpunktapparate beschrieben worden, so von *P. Muller*,[4] *C. Weygand* und *W. Grüntzig*,[5] *S. Granick*[6] und ein zweiter geänderter Apparat von *L. Kofler*[7] mit einem Quecksilberthermometer statt des Thermoelementes.

Der Apparat von *Muller*[4] besteht aus einem Aluminiumblock, in dem sich ein zylindrischer, elektrisch geheizter Quarzstab befindet, dessen oberes Ende etwas ausgehöhlt ist und zur Aufnahme der Substanz dient. Die Be-

[1] *G. Klein*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 192 (1929).

[2] *L. Kofler* u. *H. Hilbck*: Mikrochemie **9**, 38 (1931).

[3] *L. Kofler* u. *W. Dernbach*: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **269**, 104 (1931). — *L. Kofler, A. Kofler* u. *A. Mayrhofer*: Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien u. Leipzig. 1936.

[4] *P. Muller*: Ann. Chim. analyt. appl. (2), **14**, 340 (1932); Chem. Ztrbl. **1933** I, 265.

[5] *C. Weygand* u. *W. Grüntzig*: Mikrochemie **10**, 1 (1932). — *C. Weygand*: Angew. Chem. **49**, 243 (1936).

[6] *S. Granick*: Science, New York (N. S.) **80**, 272 (1934).

[7] *L. Kofler*: Mikrochemie **15**, 242 (1934).

obachtung des Schmelzvorganges erfolgt mittels eines Mikroskopes im durchfallenden Licht, d. h. es werden die Lichtstrahlen durch den Quarzstab hindurch in die darüberliegende Optik des Mikroskopes gelenkt. Zur Temperaturmessung wird ein Thermoelement verwendet. Da das Instrument für die Messung von Schmelztemperaturen zwischen 30° und 1000° bestimmt ist, wird das Mikroskopobjektiv durch eine besondere Vorrichtung mit Wasser gekühlt.

Weygand und *Grüntzig*[1] haben einen Mikroskop-Heiztisch zur Schmelzpunktbestimmung im durchfallenden und auffallenden Licht konstruiert. Der Apparat ist elektrisch geheizt, die Temperatur wird mit einem Satz von Quecksilberthermometern gemessen. Man muß also bei Substanzen mit unbekanntem Schmelzpunkt oder bei gleichzeitiger Temperaturkontrolle während des Erhitzens bis zum Schmelzpunkt gegebenenfalls im Laufe der Bestimmung das Thermometer auswechseln. Das Thermometer ist in eine Bohrung der Objektträgerschlitten für Durch- oder Aufsicht, die in der Fassung der Heizspule in Schwalbenschwanznuten laufen, mit Kupferschablonenblech wärmeleitend eingedichtet. Der Durchsichtschlitten ist jedoch nach den Angaben *Weygands* nicht für exakte Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer geeignet; hierzu wird bloß der Aufsichtsschlitten verwendet.

Auch *Granick*[2] benützt zur Temperaturbestimmung ein Quecksilberthermometer, das seitlich aus dem Apparat herausragt. Abgesehen von der besonderen Anordnung der elektrischen Heizwicklungen liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie beim *Klein*schen Schmelzpunktapparat, weshalb *Granick* empfiehlt, vorerst mit Substanzen von genau bekanntem Schmelzpunkt eine Eichkurve anzulegen.

Kofler[3] ist — wie bereits erwähnt — vor allem wegen des hohen Preises des Präzisions-Millivoltmeters ebenfalls zur Verwendung eines seitlich aus dem Apparat herausragenden Quecksilberthermometers an Stelle der thermoelektrischen Temperaturmessung zurückgekehrt. Die Schwierigkeit, für das Thermometer und das zu schmelzende Präparat gleiche Bedingungen zu schaffen, schaltet *Kofler* dadurch aus, daß er nicht ein fertiges Thermometer verwendet, sondern die Temperaturskala des Thermometers erst durch Schmelzen von Substanzen mit genau bekanntem, scharfem Schmelzpunkt direkt auf dem Apparat festlegt. Durch einfache Interpolation zwischen einer genügenden Anzahl von so gewonnenen Temperaturmarken wird dann die vollständige Temperaturskala hergestellt.

Die Frage, ob die thermoelektrische Temperaturmessung oder die Verwendung eines Quecksilberthermometers bei der Mikroschmelzpunktbestimmung zuverlässigere Werte ergibt, läßt sich kurz dahin beantworten, daß prinzipiell beide Methoden gleich gute Resultate liefern müssen, wenn das Quecksilberthermometer in geeigneter Weise den für das zu schmelzende Präparat gegebenen Bedingungen angepaßt wird. Ein großer Nachteil der thermoelektrischen Temperaturmessung ist zweifellos der hohe Preis des hierzu notwendigen Millivoltmeters, dessen Temperaturskala unbedingt mit dem verwendeten Thermoelement

[1] *C. Weygand* u. *W. Grüntzig*: Mikrochemie **10**, 1 (1932). — *C. Weygand*: Angew. Chem. **49**, 243 (1936).

[2] *S. Granick*: Science, New York (N. S.) **80**, 272 (1934).

[3] *L. Kofler*: Mikrochemie **15**, 242 (1934).

geeicht sein muß. Die Außerachtlassung dieses Umstandes allein ist oft der Grund unrichtiger Schmelzpunktbestimmungen. Außerdem herrscht aber noch immer einige Verwirrung bezüglich der Korrektur der Temperatur an der kalten Lötstelle, weil vielfach nicht bedacht wird, daß der Thermostrom keineswegs vollkommen linear mit der Temperaturdifferenz der Lötstellen ansteigt. Direkte Ablesung der Temperatur — ohne Korrektur — ist nur dann möglich, wenn die kalte Lötstelle auf 0° gehalten wird und die Temperatur des Arbeitsraumes der Eichtemperatur des Millivoltmeters entspricht. Dies sind jedoch noch nicht alle Möglichkeiten von Fehlern, die eine elektrische Temperaturmessung ungenau gestalten können. *H. Euler* und *K. Guthmann*[1] verfaßten über die Fehler bei der Temperaturmessung mit Thermoelementen einen Bericht, der den ganzen Fragenkomplex zusammenfassend in ausgezeichneter Weise beleuchtet. Leider kann hier auf diese Arbeit nicht näher eingegangen werden, doch dürften auch einige wenige daraus entnommene Daten die Verhältnisse gut charakterisieren. Die Genauigkeit der Thermoelementmessung in Verbindung mit Präzisionsgalvanometern beträgt ± 1 bis 1,5%. Diese Genauigkeit nützt aber wenig, wenn — wie *Euler* und *Guthmann* hinzufügen — die bei der Messung gemachten Fehler oft größer sind als die Genauigkeit. Als hauptsächlichste Fehlerquellen werden angegeben: Der *Ohm*sche Widerstand des Leiterkreises, Übergangswiderstände an den Verbindungsstellen, Einfluß der Temperatur der kalten Lötstelle, Einbaufehler am Element, Alterung der Elementdrähte, zusätzliche galvanische Ströme im Thermokreis und einige Fehler des Anzeigegerätes. Nicht an allen Fehlern ist der mit dem Instrument arbeitende Experimentator schuld, es wird ihm aber in den meisten Fällen schwerfallen, die Ursache irgendwelcher in der Apparatur liegender Ungenauigkeiten festzustellen. Vielfach herrscht jedoch die Meinung vor, die thermoelektrische Messung müsse unter allen Umständen richtige Werte liefern und dem ist nicht so. Bei Schwankungen der Raumtemperatur ändert sich der innere Widerstand des Anzeigegerätes; wenn z. B. die Temperatur des Arbeitsraumes um 10° von der Eichtemperatur abweicht, beträgt der Fehler bei einer abgelesenen Temperatur von 200° bereits 2,5°, der zu der Fehlerbreite (Genauigkeit) von ± 1 bis 1,5%, also hier ± 2 bis 3°, noch hinzukommt. In einem günstigen Falle können sich diese Fehler kompensieren, bei der nächsten Bestimmung aber addieren. Anderseits darf vor allem bei Eisen-Konstantan-Thermoelementen die kalte Lötstelle nicht direkt in Eiswasser gesteckt werden, weil dadurch zusätzliche galvanische Ströme auftreten, die das Resultat der Messung beträchtlich verfälschen können. Absolute und unbedingte Genauigkeit bzw. Zuverlässigkeit ist bei thermoelektrischen Messungen jedenfalls nicht unbedingt zu erwarten.

[1] *H. Euler* u. *K. Guthmann*: Arch. Eisenhüttenwes. 9, 121 (1935).

Für die Anwendung von Quecksilberthermometern zur Mikroschmelzpunktbestimmung ergeben sich gegenüber der thermoelektrischen Methode Schwierigkeiten ganz anderer Art: Die Ausschaltung des durch den aus dem Heiztisch herausragenden Teil des Quecksilberfadens verursachten Fehlers und die Art der Lagerung des Thermometers im Apparat. Beiden Fehlermöglichkeiten weicht *Kofler* durch die empirische Eichung des Thermometers aus. Seine Thermometer können aber begreiflicherweise keine gleichmäßige Teilung aufweisen, da je nach der Länge des herausragenden Quecksilberfadens der Intervall von Grad zu Grad verschieden, d. h. bei höheren Temperaturen kleiner werden muß. Der Übergang

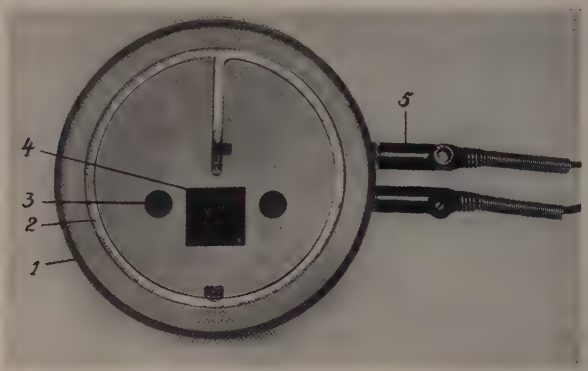


Abb. 1. *1* Heiztischdose; *2* Thermometer. *3* Bohrungen für die Sublimationsnäpfchen; *4* Geschwärztes, auf Hochglanz poliertes Metallplättchen; *5* Anschluß für die elektrische Heizung.

ist jedoch kein kontinuierlicher, sondern gewissermaßen sprunghaft, denn die eigentliche Teilung kann ja immer nur von einer zur anderen der empirisch ermittelten Temperaturmarken vorgenommen werden. Speziell bei den höheren Temperaturen macht sich dies stärker geltend, und so empfiehlt *Kofler*[1] selbst die Verwendung von drei Thermometern, eines von 25 bis etwa 300° und zwei verkürzte Thermometer von 25 bis 200° und von 190 bis 350°. Man muß also auch hier, eventuell sogar während einer Untersuchung, das Thermometer auswechseln.

Von der Erwägung ausgehend, daß schließlich doch die zweckmäßigste Form eines Mikroschmelzpunktapparates diejenige sein muß, bei der das Quecksilberthermometer vollständig den Erhitzungsbedingungen des zu schmelzenden Präparates angepaßt ist, konstruierte ich einen Heiztisch, der dieser Anforderung gerecht wird, leicht zu handhaben ist und neben Schmelzpunktbestimmungen und den einfachen Sublimationen zwischen Deckgläschen auch das Abdampfen von Lösungen in kleinen

[1] *L. Kofler*: Mikrochemie **15**, 242 (1934).

Sublimationsnäpfchen und nachfolgende Sublimation des Rückstandes — wieder bei mikroskopischer Beobachtung im Auflicht — gestattet.

Der Heiztisch (Abb. 1 und 2) besteht aus einer elektrisch geheizten Metallplatte, die in einer Metalldose eingebaut ist. Die Grundplatte der Dose, die den Heizkörper enthält, trägt drei Asbestfüßchen und ist durch eine isolierende Zwischenschicht gegen allzu starke Hitzeausstrahlung abgeschirmt. Die vom Rande der Dose überragte Metallplatte ist

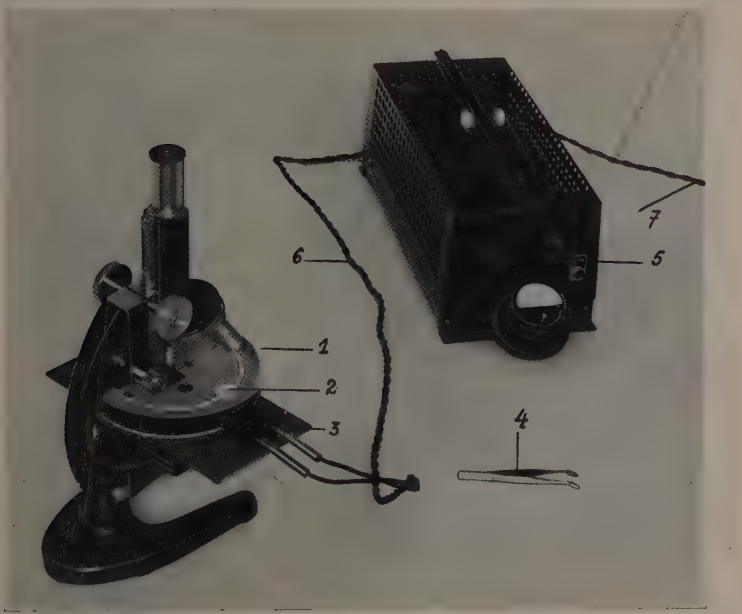


Abb. 2. *1* Abdeckglasplatte; *2* Auflegelupe; *3* Eternitplatte; *4* Flachpinzette; *5, 6, 7* Regulierwiderstand mit Ampèremeter und Verbindungskabeln zum Heiztisch und zur Wandsteckdose

mit einer Nut zur Aufnahme des Thermometers versehen und besitzt außerdem zwei geschwärzte zylindrische Bohrungen von 12 mm Durchmesser und 2 bzw. 3 mm Tiefe, die zur Aufnahme kleiner *Sublimationsnäpfchen* aus Glas dienen. Gegen die Außenluft ist der Apparat durch eine auflegbare Glasplatte mit mattiertem Rand geschützt. Die Temperatur auf der Oberfläche der Metallplatte wird mit einem Quecksilberthermometer gemessen, das in der oben erwähnten Nut der Metallplatte eingebaut ist. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, handelt es sich um ein *Kreisthermometer*, dessen Quecksilberampulle sich jedoch nahezu in der Mitte der Metallplatte befindet. Die Beschriftung der Temperaturskala, die einen Temperaturbereich von 0 bis 360° umfaßt, ist so angeordnet, daß

bei richtiger Aufstellung des Apparates die Zahlen auf dem vom Beobachter entfernter liegenden Halbkreis auf der Innenseite, auf dem dem Beobachter näher liegenden Halbkreis auf der Außenseite des Thermometers eingeätzt sind und dadurch leicht abgelesen werden können. Die Temperaturablesung wird noch durch Zuhilfenahme einer kleinen Auflegelupe, die man auf der Abdeckglasplatte entsprechend verschiebt, wesentlich erleichtert.

Da die mikroskopische Beobachtung des Präparates nicht im durchfallenden Licht, sondern im seitlich einfallenden Auflicht erfolgt, wird als Unterlage für die zwischen zwei Deckgläschen befindliche Substanz *ein geschwärztes, auf Hochglanz poliertes Metallplättchen* von 25×25 mm verwendet, das bei seitlicher Beleuchtung die Konturen der Substanzteilchen gegen den dunklen Hintergrund hell aufleuchten läßt. Dieses geschwärzte Metallplättchen wird einfach zwischen die Bohrungen für die Sublimationsnäpfchen gelegt (siehe Abb. 1) und, falls durch längeren Gebrauch der Hochglanz gelitten hat, durch ein neues ersetzt. Zum Auflegen der Deckgläschen auf das Metallplättchen — ebenso zum Auswechseln der Deckgläser bei Sublimationsversuchen, wie überhaupt zur Ausführung irgendwelcher Manipulationen auch auf dem heißen Heiztisch — eignet sich am besten eine *Flachpinzette*, deren Enden in einem Winkel von ungefähr 45° abgebogen sind (Abb. 2).

Abb. 3. Thebainkristalle zwischen Deckgläschen auf dem geschwärzten Metallplättchen liegend. Vergr. 100 fach.

Um das ganze Objektfeld absuchen und den Heiztisch in jede gewünschte Lage einstellen zu können, wird als Unterlage für den Apparat eine rechteckige *Eternitplatte* (10×20 cm) verwendet. Durch entsprechendes Verschieben oder Drehen der Eternitplatte auf dem Mikroskoptisch wird gleichzeitig der Heiztisch mitgenommen, was die Beobachtung sonst außerhalb des Gesichtsfeldes liegender Substanzteilchen in einfachster Weise ermöglicht.

Die mikroskopische Beobachtung der zu schmelzenden Kristalle oder der sich bei Sublimationsversuchen auf dem als Vorlage dienenden Deckgläschen bildenden Beschläge erfolgt im auffallenden Licht; die

Kristalle bzw. die nach dem Schmelzen entstandenen Tröpfchen treten dabei auf dunklem Grunde hell leuchtend hervor (Abb. 3 und 4). Das auffallende Licht wird durch Beleuchtung des Heiztisches mit einer seitlich schräg oben aufgestellten Mikroskopierlampe erzielt. Man kann aber auch ebensogut eine normale Tischlampe verwenden, deren nach oben ausgestrahltes Licht abgeschirmt ist. Das Licht soll jedoch nicht steil, sondern möglichst schräg von oben auf den Heiztisch fallen, es wird dann meistens auch gleichzeitig für die Beleuchtung des Thermometers, bzw. für die Ablesung der Temperatur ausreichen. Nur bei Verwendung einer Mikroskopierlampe mit sehr schmalem Lichtkegel ist eine beliebige zusätzliche Beleuchtung oder eine gute Beleuchtung des Arbeitsraumes für die Thermometerablesung notwendig. Die Entfernung der Lichtquelle vom Heiztisch soll im allgemeinen nicht weniger als 15 cm betragen, bei gutem Tageslicht kann ohne jede künstliche Lichtquelle gearbeitet werden.

Abb. 4. Schmelztropfen zwischen Deckgläschen auf dem geschwärzten Metallplättchen liegend. Vergr. 100 fach.

Eine 100fache Gesamtvergrößerung der zu beobachtenden Kristalle ist leicht zu erreichen (z. B. Reichert Achr. 3 und Huygens Okular 10 ×), doch genügt auch schon etwa 60fache Vergrößerung, um alle Vorgänge während des Erhitzens gut beobachten zu können. Will man aus irgendwelchen Gründen noch stärkere Vergrößerungen erzielen, dann sind Spezialokulare mit stärkerer Eigenvergrößerung zu verwenden, da ein bestimmter, mindester Objektabstand wegen der den Apparat abschließenden Abdeckglasplatte nicht unterschritten werden kann und die Verwendung von Objektiven mit einer stärkeren Eigenvergrößerung als etwa 10 × (Reichert Achr. 3) nicht zuläßt. Es kann also jedes einfache Mikroskop benützt werden.

Bevor man den Heiztisch aufstellt, entfernt man die Präparatklemmen vom Mikroskoptisch, legt auf diesen zur Schonung der Oberfläche und zur Erhöhung der Reibung zunächst ein Rundfilter von etwa 10 cm Durchmesser und darauf die Eternitplatte, und zwar so, daß sie zu beiden Seiten des Mikroskoptisches ungefähr gleichweit hervorragt.

Dann schraubt man den Mikroskoptubus hoch, stellt den Heiztisch in der durch die Beschriftung des Thermometers gegebenen Lage in die Mitte der Eternitplatte (Abb. 2) und legt das geschwärzte Metallplättchen zwischen die beiden Bohrungen für die Sublimationsnäpfchen. Die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, wird auf ein Deckgläschen (Größe höchstens 20×20 mm, Dicke 0,1 bis 0,2 mm) aufgebracht und mit einem Deckgläschen derselben Größe bedeckt. Handelt es sich um die Schmelzpunktbestimmung eines Mikrosublimates, dann wird das Deckglas mit dem anhaftenden Sublimat, die Kriställchen nach oben, mit einem Deckglas gleicher Größe bedeckt. Die genau übereinanderliegenden Deckgläschen mit der dazwischen befindlichen Substanz werden schließlich mit der Flachpinzette auf das geschwärzte Metallplättchen gelegt. Durch Verschieben des ganzen Heiztisches mittels der Eternitplatte bringt man die Substanz genau unter das Objektiv des Mikroskopes und überzeugt sich durch Senken des Mikroskoptubus (bei gleichzeitigem Einblick) von der richtigen Lage des Präparates. Nun schiebt man die Abdeckglasplatte, nachdem man den Tubus etwas gehoben hat, von der Seite über den Rand der Heiztischdose und senkt wieder bei gleichzeitigem Einblick den Mikroskoptubus vorsichtig, bis die Kristalle deutlich sichtbar werden.

Tabelle I.

Stromstärke	Temperaturbereich	Stromstärke	Temperaturbereich
0,6 A ...	40—50°	1,6 A ...	195—210°
0,7 „ ...	50—60°	1,7 „ ...	210—225°
0,8 „ ...	60—75°	1,8 „ ...	225—240°
0,9 „ ...	75—90°	1,9 „ ...	240—260°
1,0 „ ...	90—105°	2,0 „ ...	260—280°
1,1 „ ...	105—120°	2,1 „ ...	280—300°
1,2 „ ...	120—135°	2,2 „ ...	300—315°
1,3 „ ...	135—155°	2,3 „ ...	315—330°
1,4 „ ...	155—175°	2,4 „ ...	330—350°
1,5 „ ...	175—195°		

Der Temperaturanstieg wird — wie bei jeder anderen Schmelzpunktbestimmung — am besten so geregelt, daß ungefähr innerhalb der letzten 5 bis 10° unter dem zu erwartenden Schmelzpunkt die Temperatur nur etwa 2° pro Minute steigt. Unterhalb dieses Grenzbereiches kann man aus Zeitersparnis ohne weiteres rasch erhitzen, z. B. 10 bis 20° und mehr pro Minute, doch muß man rechtzeitig, d. h. wenn das Thermometer noch eine um 15 bis 20° niedrigere Temperatur zeigt, als dem zu erwartenden Schmelzpunkt entspricht, die am Amperemeter des Regulierwiderstandes ablesbare Stromstärke so weit herabsetzen, daß der richtige Temperaturanstieg beim Schmelzpunkt eingehalten werden kann. Nur bei Substanzen, die unterhalb des Schmelzpunktes sehr leicht flüchtig sind, wird man von diesem Prinzip abweichen und auch in der Nähe der Schmelztemperatur etwas rascher erhitzen.

Als Anhaltspunkt für die mit den verschiedenen Stromstärken erreichbaren Temperaturbereiche, in denen nur mehr eine Temperatursteigerung von etwa 2° pro Minute eintritt, kann obenstehende Stromstärketabelle dienen.

Um die Temperatur ablesen zu können, ohne dabei mit dem einen Auge vom Mikroskopokular aufblicken zu müssen, dreht man den ganzen Heiztisch mittels der Eternitplatte so weit, daß das Ende des Quecksilberfadens, also der für die Ablesung in Betracht kommende Skalenbereich des Thermometers, gerade unterhalb des anderen (freien) Auges zu liegen kommt. Man braucht auf diese Weise die Beobachtung der Substanz kaum zu unterbrechen, wenn man die Temperatur ablesen will. Durch eine kleine Auflegelupe, die auf der Abdeckglasplatte längs des Thermometers verschoben wird, ist die Temperaturablesung noch wesentlich erleichtert.

Sowohl das Verschieben des Heiztisches zum Absuchen des Präparates, wie auch die Art der Temperaturablesung bei gleichzeitigem Einblick in das Okular sind dem üblichen mikroskopischen Arbeiten angepaßt, bei dem der Objektträger mit dem Präparat ebenfalls meist mit der Hand verschoben und das zweite, nicht beobachtende Auge ja stets offengehalten wird.

Abb. 5. Sublimierte Kristalle von Cinchoni·. Aufnahme über dem Sublimationsnäpfchen. Vergr. 100fach.

Außer der üblichen Sublimation bei Atmosphärendruck können mit dem Heiztisch selbstverständlich auch Sublimationen unter vermindertem Druck mit der Mikrovakuumglocke nach *Kofler*[1] ausgeführt werden. Da man bei präparativen oder analytischen Arbeiten häufig sehr kleine Mengen einer zu prüfenden Substanz nur durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel von anderen Stoffen abtrennen kann, das Abdampfen des Lösungsmittels und Übertragen des geringen Rückstandes auf ein Deckglas zwecks Sublimation aber meist mit einem relativ großen Substanzverlust verbunden oder überhaupt unmöglich ist, wurde der Heiztisch mit Bohrungen für kleine Sublimationsnäpfchen versehen, in denen das Lösungsmittel direkt abgedampft werden kann. Man geht dabei so vor, daß man den Heiztisch etwas höher erhitzt, als dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels entspricht, und die Lösung aus

[1] *L. Kofler* u. *W. Dernbach*: Mikrochemie **9**, 345 (1931).

einer Kapillare in das in die Bohrung eingesetzte gläserne Sublimationsnäpfchen langsam eintropfen läßt. Jeder Tropfen muß erst vollständig verdunstet sein, bevor man den nächsten zufügt. Ist die ganze Lösung, die man zweckmäßig vorher schon auf ein kleines Volumen eingeengt hat, auf diese Weise abgedampft, dann bedeckt man das Sublimationsschälchen mit einem Deckglas und erhitzt bis zur günstigsten Sublimationstemperatur. Da der Boden der Bohrungen für die Sublimationsnäpfchen ebenfalls geschwärzt ist, sind die als Sublimate auftretenden Kristalle hier wieder auf dunklem Grunde hell leuchtend zu sehen (Abb. 5). Um auch den ersten Sublimationsanflug leicht feststellen zu können, stellt man das Mikroskop erst auf den Rand des Sublimationsschälchens ein und kann dann durch Verschieben des Heiztisches ohne weiteres die Unterseite des als Vorlage dienenden Deckglases absuchen.

Welche Genauigkeit mit dem beschriebenen Apparat erreicht wird, geht am besten aus folgender Übersicht hervor, in der die Resultate mehrmals mit demselben Apparat ausgeführter Schmelzpunktbestimmungen verschiedener Substanzen angeführt sind (° C). Die in Klammern beigefügten Zahlen entsprechen den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten (° C).

Azobenzol: (68), 67,5, 68, 67,5, 68.
Naphthalin: (80,8), 80,5, 80,5, 81, 81.
m-Dinitrobenzol: (90), 90, 90, 90,5, 90.
Benzoesäure: (121,4, 122), 122, 121,5, 122, 122.
p-Nitroanilin: (147), 147, 147,5, 147,5, 148.
Hippursäure: (190,3), 190,5, 191, 190, 190.
Oxanilid: (252,5), 252, 251,5, 252,5, 252.
Anthrachinon: (285 bis 286), eingekittet 283, 285, 284.

Die Abweichungen betragen somit unter 200° höchstens $\pm$ 1° und erreichen auch über 200° höchstens $\pm$ 2°, wobei bemerkt werden muß, daß Anthrachinon selbst bei Verwendung eingekitteter Präparate wegen seiner leichten Flüchtigkeit unterhalb des Schmelzpunktes kein günstiges Testobjekt ist. Etwa die gleichen Abweichungen hat *Kofler*[1] bei seinem Heiztisch mit thermoelektrischer Temperaturmessung festgestellt; sie fallen praktisch tatsächlich nicht ins Gewicht und sind auch, wie ich mich durch zahlreiche Schmelzpunktbestimmungen überzeugen konnte, für verschiedene Apparate der oben beschriebenen Heiztischtype nicht größer.

Der Apparat, der von der Firma C. Reichert, Optische Werke, Wien XVII, erzeugt wird, wurde in unserem Institut bereits bei zahlreichen pharmakognostischen, chemisch-toxikologischen und organisch-analytischen Untersuchungen zu Schmelzpunktbestimmungen und Sublimationen auch von Ungeübten herangezogen und hat sich dabei immer bewährt.

[1] *L. Kofler* u. *H. Hilbck*: Mikrochemie **9**, 38 (1931).

Zusammenfassung.

Nach Gegenüberstellung der möglichen Fehlerquellen bei Heiztischen mit thermoelektrischer Temperaturmessung und solchen mit Quecksilberthermometern wird ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat beschrieben. Die wesentlichen Merkmale des Apparates, der aus einer Metalldose mit elektrisch geheizter Metallplatte besteht und durch eine auflegbare Glasplatte gegen die Außenluft geschützt ist, sind:

1. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem in einer Nut des Heiztisches gelagerten Kreisthermometer. Eine Auflegelupe erleichtert die Temperaturablesung.

2. Die zu schmelzenden Kristalle werden im auffallenden Licht beobachtet. Ein auswechselbares, auf Hochglanz poliertes, geschwärztes Metallplättchen dient dabei als Unterlage für die zwischen zwei Deckgläschen befindliche Substanz, wodurch — bei seitlicher Beleuchtung — die Kristalle auf dunklem Grunde hell aufleuchten.

3. Zum Abdampfen von Lösungen und zur nachfolgenden Sublimation des Rückstandes ist der Heiztisch mit zwei Bohrungen für kleine Sublimationsnäpfchen aus Glas versehen. Da der Boden der Bohrungen ebenfalls geschwärzt ist, leuchten auch hier bei seitlicher Beleuchtung die sublimierten Kristalle auf dunklem Grunde hell auf.

4. Bei gutem Tageslicht ist keine künstliche Lichtquelle (Mikroskopier- oder einfache Tischlampe) notwendig.

5. Als Unterlage für den Heiztisch wird eine Eternitplatte verwendet, durch deren Verschieben oder Drehen der ganze Apparat in jede gewünschte Lage gebracht und das Objektfeld abgesucht werden kann.

6. Die Abweichungen der Resultate bei Schmelzpunktbestimmungen betragen bis etwa 200° höchstens $\pm 1^0$, oberhalb 200° höchstens $\pm 2^0$.

Summary.

A comparison is made between the possible sources of error inherent to heating tables the temperature of which is measured thermo-electrically, and heating tables furnished with mercury thermometers. As a result, a new apparatus for micro-melting point determination and sublimation is described. The apparatus consists of a metal box closed on its top by an electrically heated metal plate, and is protected against the surrounding air by means of a glass plate loosely laid on the metal plate. The essential features of this apparatus are the following.

1. Temperature is measured by circular thermometer inserted in a groove of the heating table. Reading of temperature is rendered easy by a magnifying lens laid on the heating table.

2. The crystals to be fused are viewed in incident light. During this stage, they are enclosed between two cover slips resting on an interchangeable metal platelet, highly polished and blackened. Thus, the crystals shine brightly against a dark background.

3. For evaporation of solutions and subsequent sublimation of the residue, the heating table is equipped with two pits to hold small glass sublimation

cups. As the bottom of the pits is also blackened the sublimated crystals shine brightly, even here, against a dark background, when lighted from the side.

4. In good daylight, there is no use for an artificial light source (microscope lamp of simple table lamp).

5. The heating plate rests on an eternit plate; by shifting or turning the latter the whole apparatus can be brought in every position wanted, and the visual field examined.

6. The results of melting point determinations show a maximum deviation of $\pm$ 1° up to 200°, and of $\pm$ 2° from 200° upward.

Résumé.

Après avoir comparé les fautes de pyrométrie possibles à une table de chauffage à pyrométrie thermoélectrique et à une table de chauffage avec des thermomètres à mercure, l'auteur décrit un nouveau micro-appareil pour la détermination du point de fusion, servant en même temps d'appareil de sublimation. Cet appareil se compose d'une boîte de métal avec une plaque de métal chauffée électriquement, protégée de l'air par une plaque de verre.

1° La mesure des températures se fait avec un thermomètre, fixé dans une rainure de la table de chauffage. Une loupe facilite la détermination de la température.

2° On observe les cristaux, qu'on veut mettre en fusion, en faisant tomber la lumière directement sur eux. La substance, entre deux lamelles couvre-objet, est placée sur une plaquette de métal remplaçable, bien polie et noircie. Ainsi, si l'éclairage est latéral, les cristaux donnent une lueur claire sur le fond obscur.

3° La table de chauffage a deux percées, où l'on peut mettre de petits sublimatoires en verre, servant à l'évaporation des solutions et à la sublimation du résidu. Comme le fond des percées est aussi noirci, les cristaux sublimés donnent de même une lueur claire sur le fond obscur, si l'éclairage est latéral.

4° Si la lumière du jour est bonne, aucune lumière artificielle (lampe simple ou lampe à microscope) n'est nécessaire.

5° On pose la table de chauffage sur une plaque d'éternite mobile, permettant de mettre l'appareil dans chaque position désirée et d'observer le champ entier.

6° Les déterminations du point de fusion donnent des résultats, qui diffèrent tout au plus de $\pm$ 1° au dessous de 200° et de $\pm$ 2° au-dessus de 200°.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Riga.

Zum Nachweis von Methylalkohol.

Von

E. Eegriwe.

(Eingegangen am 30. September 1937.)

An anderer Stelle ist gezeigt worden,[1] daß sich Formaldehyd mit Chromotropsäure durch eine weitgehend selektive Farbreaktion (Violettfärbung) erkennen läßt. Es erschien naheliegend, die leichte Oxydierbarkeit von Methylalkohol zu Formaldehyd und eine daranschließende Chromotropsäurereaktion einem neuen Nachweis von Methylalkohol zugrunde zu legen. Um diesen Nachweis mit einem Tropfen Lösung durchführen zu können, mußte versucht werden, die Oxydation und die Entfernung des überschüssigen Oxydationsmittels mit möglichst kleiner Volumsvergrößerung zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde der Verwendung von Permanganat der Vorzug gegeben. Die Oxydation wurde in schwach phosphorsaurer Lösung ausgeführt; zum Entfernen des überschüssigen Permanganats wurde Natriumbisulfit verwendet.

Ausführung und Empfindlichkeit des Nachweises.

Zu einem Tropfen der im Reagensglas auf Methylalkohol zu prüfenden Lösung gibt man einen Tropfen (etwa 0,05 ccm) Phosphorsäurelösung (aus 10 ccm 50%iger Phosphorsäure mit Wasser zu 100 ccm verdünnt), einen Tropfen (zirka 0,065 ccm) einer Kaliumpermanganatlösung (2,5 g $KMnO_4$ in 50 ccm Wasser) und läßt *eine* Minute einwirken. Nun gibt man nach und nach in kleinen Mengen festes feinkörniges Natriumbisulfit hinzu, bis unter Umschwenken die violettrosa Färbung verschwunden ist und der braune Niederschlag sich zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst hat. Löst sich der braune Niederschlagsrest nicht ganz auf, so läßt sich dies durch Hinzugabe noch eines Tropfens obiger Phosphorsäurelösung (und eventuell mit noch ganz wenig Natriumbisulfit) unter Umschwenken erreichen. Zur völlig farblosen Flüssigkeit (zirka 0,25 ccm Gesamtvolumen) gibt man jetzt 4 ccm Schwefelsäure (100 ccm

[1] Ztschr. analyt. Chem. **110**, 22 (1937).

Wasser mit 150 ccm reiner 96%ig. Schwefelsäure) und etwas feingepulverte Chromotropsäure,[1] schwenkt einige Male um, bringt das Reagensglas in ein Wasserbad (Becherglas auf *Ostwald*-Öfchen) und erwärmt 10 Minuten lang bei 60°. Dann befestigt man das Reagensglas an einem Stativ, läßt 5 Minuten stehen und beobachtet die Färbung. Während des Stehens und Abkühlens nimmt die Intensität der Färbung bei Vorhandensein von Formaldehyd zu. Auf diese Weise lassen sich in einem Tropfen Lösung (Verdünnung 1:13600) durch Auftreten eines violettrosa gefärbten Flüssigkeitsmeniskus bzw. Oberflächenspiegels noch 3,5 γ Methylalkohol nachweisen.

Verhalten anderer Verbindungen.

Der obigen Behandlungsweise unterworfen geben folgende Verbindungen keine Reaktion: *Äthylalkohol*, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Trimethylcarbinol, norm. prim. Amylalkohol, Isoamylalkohol, Amylenhydrat, Äthylenglykol, Propylenglykol, Erythrit, Adonit, Mannit, Dulcit, *Acetaldehyd*, Butylaldehyd, Isobutylaldehyd, Isovaleraldehyd, Methylglyoxal, Glyoxal, Aceton, Oxalsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Traubenzucker. Glycerin gibt Gelbfärbung und grüne Fluoreszenz, Furfurol bräunliche Färbung, Arabinose, Fructose, Milchzucker, Rohrzucker geben Gelbfärbung.

Nachweis neben Äthylalkohol.

Da Äthylalkohol mit Oxydationsmitteln neben Acetaldehyd stets geringe Mengen Formaldehyd bildet, mußte am Äthylalkohol selbst ermittelt werden, wie die Oxydation zu führen ist, damit die entstehenden Mengen Formaldehyd die Nachweisgrenze des Chromotropsäurereagens nicht erreichen. Aus diesen Beobachtungen heraus resultierte die obige Arbeitsweise des Methylalkoholnachweises, bei welcher die Nachweisbarkeit neben Äthylalkohol bereits ins Auge gefaßt war.

Es wurde der Nachweis von Methylalkohol in 40 Vol.-%igem Äthylalkohol untersucht. Geht man von einem Tropfen Lösung (0,02 ccm) aus und verfährt wie oben, so lassen sich 5,3 γ Methylalkohol neben 6100 γ (absolutem) Äthylalkohol (Verhältnis 1:1150) nach 10 Minuten langem Erwärmen und 5 Minuten Stehenlassen durch Auftreten einer violettrosa Färbung des Flüssigkeitsmeniskus noch gut erkennen.

Zusammenfassung.

Methylalkohol wird in schwach phosphorsaurer Lösung mittels Permanganat zu Formaldehyd oxydiert und letzterer mittels Chromotropsäure nachgewiesen. Durch Auftreten eines violettrosa gefärbten Flüssig-

[1] Zur Verwendung gelangte Chromotropsäure von E. Merck, Darmstadt.

keitsmeniskus bzw. Oberflächenspiegels können in einem Tropfen Lösung noch 3,5 γ Methylalkohol erfaßt werden. Das Verfahren ermöglicht in einem Tropfen 40 Vol.-%igen Äthylalkohol den Nachweis von 5,3 γ Methylalkohol neben 6100 γ (absolutem) Äthylalkohol.

Summary.

After weakly acidifying the solution with phosphoric acid, permanganate is added in order to oxidize the methyl alcohol to formaldehyde. The latter is identified by chromotropic acid. When one drop of the solution, containing 3,5 γ methyl alcohol, is used, there appears a violet-pink colour of the meniscus. This procedure enables us to detect, in one drop of ethyl alcohol (40 per cent. by vol.), 5,28 γ of methyl alcohol in the presence of 6084 γ (absolute) ethyl alcohol.

Résumé.

On peut reconnaître l'alcohol méthylique en oxydant ce dernier par le permanganate en formaldéhyde dans une solution qui contient un peu d'acide phosphorique et en décelant le formaldéhyde à l'aide de l'acide chromotropique. Une faible coloration violet-rose qu'on aperçoit à la surface permet de reconnaître dans une goutte 3,5 γ d'alcohol méthylique. La méthode permet de déceler dans une goutte d'alcohol éthylique à 40 vol.-% 5,28 γ d'alcohol méthylique en présence de 6084 γ d'alcohol éthylique absolu.

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien, Vorstand: Prof. Dr. *E. Abel*.

Über ein Mikroscheidegerät.

Von

F. Fabian.

(Eingegangen am 4. Oktober 1937.)

Gelegentlich von Verteilungsversuchen zwischen schwerem Wasser und Tetrachlorkohlenstoff bewährte sich zur Scheidung der beiden Phasen das in nebenstehender Abbildung dargestellte hahnfreie Mikroscheidegerät.[1] Die zu scheidenden Phasen werden in das Gefäß *G* bei *O* eingebracht und daselbst, wenn nötig, absitzen gelassen; für Austritt der Phase bei *A* durch die hinreichend enge Kapillare *K* sorgt nach Aufsetzen der Schliffkappe *Kp* gelinder Druck, der von *L* aus mittels einer zu diesem Zweck adaptierten Injektionsspritze ausgeübt wird. Der Durchmesser der Kapillare *K* wird geeigneterweise zu etwa 0,05 bis 0,1 mm bemessen, wodurch bei Ausdrücken der Flüssigkeit die Phasengrenze in der Kapillare sehr deutlich sichtbar ist und trotz der kleinen Mengen quantitative Trennung unschwer möglich wird. Auch das sonst lästig auftretende Schwimmen einiger Tröpfchen der schwereren Phase auf der Oberfläche der leichteren wirkt hier nicht störend, da sich diese leicht gesondert abscheiden lassen. Mit der beschriebenen Vorrichtung, die sich dank dem Fehlen jedweden Hahnes zu mancherlei Mikrooperationen (Ausäthern u. dgl.) nützlich erweisen dürfte, können Flüssigkeitsmengen von 0,1 ccm und wohl auch noch kleinere praktisch verlustlos getrennt werden.

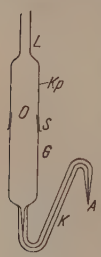


Abb. 1.

[1] Hergestellt und zum Musterschutz angemeldet von der Firma Paul Haack, Wien IX.

Sammelreferat.

Aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München, und dem Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.

Die Anwendung von Mikroverfahren bei der Lebensmitteluntersuchung.

Von

W. Diemair und **G. Herrmann-Tross.**

(Eingegangen am 11. Dezember 1937.)

In der Entwicklung der Mikrochemie spiegeln sich einerseits die fortschreitenden wissenschaftlichen Erkenntnisse über das Vorkommen, die Bildung und den Aufbau chemischer Stoffe, andererseits aber auch die Fortschritte der chemischen analytischen Methodik und ihrer Anwendung überall dort, wo nur geringe Mengen zur Untersuchung zur Verfügung stehen. Die mikrochemischen Nachweis- und Bestimmungsverfahren sind heute bei der Untersuchung anorganischer und organischer Stoffgemenge, wie sie insbesondere in biologischen Untersuchungsmaterialien vorliegen, kaum mehr wegzudenken. Auch die Lebensmittelchemie wendet sich immer mehr der Anwendung mikrochemischer Verfahren zu und baut sie zu einem unentbehrlichen Rüstzeug für die Untersuchung der Nahrungsstoffe aus.

Bei der vielfältigen Zusammensetzung unserer Nahrungs- und Genußmittel ist es kaum möglich, an dieser Stelle sämtliche für die Lebensmitteluntersuchung anwendbaren und in der Praxis angewandten qualitativen und quantitativen Mikroverfahren zu beschreiben; es soll hier weniger auf Einzelheiten eingegangen, als vielmehr ein allgemeiner Überblick über die neuzeitlichen mikrochemischen Arbeitsverfahren und ihre Anwendung bei der Lebensmitteluntersuchung gegeben werden. Letztere umfaßt vorwiegend die Untersuchung der Inhaltsstoffe: Eiweiß, Fette und damit verwandte Stoffe, Kohlenhydrate, Säuren, Metalle und Nichtmetalle, ferner sonstige Inhaltsbestandteile und Aromastoffe, Gerbstoffe, Konservierungsmittel, Vitamine u. a.

Die Methoden zur *Eiweiß*bestimmung beruhen fast ausschließlich auf der Überführung des Stickstoffes in Ammoniak nach der Mikro-*Kjeldahl*-Methode und seiner titrimetrischen Bestimmung oder der kolorimetrischen

Messung durch Umsetzen mit *Neßlers* Reagens. Diese Verfahren sind besonders von *J. Bang* und von *O. Folin* und *W. Denis*[1] geprüft und ausgearbeitet worden und haben seitdem durch zahlreiche Autoren weitere Verbesserungen erfahren.[2] *L. Doneen*[3] gibt ein vereinfachtes Verfahren zur Mikrostickstoffbestimmung in pflanzlichem Material an, bei dem für den Aufschluß nach *Kjeldahl* zusätzlich Perchlorsäure verwendet wird; der Rückstand wird mit Wasser, nach Zusatz von 5 ccm 5%iger Gummiarabicum-Lösung und Natronlauge zur Neutralisation auf 100 ccm gebracht und nach Zusatz von *Neßlers* Reagens direkt kolorimetriert. Nach *J. Fuchs*[4] eignet sich für Mikrobestimmungen besonders gut *Neßlers*ches Reagens, welches aber an Stelle von Kaliumhydroxyd Lithiumhydroxyd enthält. Ebenso kann der Stickstoff in eiweißhaltigen Substanzen auch gasvolumetrisch nach *Dumas* bestimmt werden.[5] Zur Bestimmung des *Gesamtstickstoffes*, des *Caseins* und *Albumins* in der Milch bringen *M. Miethke* und *H. Finzenhagen*[6] im Filtrat der Caseinfällung, die in essigsaurer Lösung vorgenommen wird, das Albumin durch Hitzekoagulation zur Ausscheidung. In ähnlicher Weise arbeitet *A. Wasitzky*[7] mit Milchmengen von 0,5 bis 1,0 ccm. Die Niederschläge werden nach *Kjeldahl* verbrannt und das Ammoniak in bekannter Weise bestimmt.

Die Abtrennung des *Histidins* vom Tyrosin in Eiweißhydrolysaten kann man nach *K. Lang*[8] durch Fällung mit komplexem Merkurisalz in schwach alkalischer Lösung vornehmen. Die Bestimmung des Histidins erfolgt kolorimetrisch oder photometrisch nach Umsatz mit einer Diazolösung nach *Pauly*; eine Abänderung des Verfahrens schlagen *B. Bleyer*, *W. Diemair*, *F. Fischler* und *K. Täufel* vor, insbesondere die kolorimetrische Auswertung mit dem *Lange*schen Absolutkolorimeter.[9] *Aminosäuren* und *Peptide* werden mikroanalytisch nach *D. D. van Slyke* bestimmt. Eine Verbesserung bedeutet die Bestimmung nach *W. Graßmann* und *W. Heyde*,[10] die das alkalimetrische Titrationsverfahren in alkoholischer Lösung nach *R. Willstätter* und *E. Waldschmidt-Leitz*[11] zu

[1] *O. Folin* u. *W. Denis*: Journ. biol. Chemistry **26**, 473 (1916).

[2] *B. Sjollema* u. *C. Hetterschy*: Biochem. Ztschr. **84**, 359 (1917). — *E. Iselin*: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **24**, 263 (1933).

[3] *L. Doneen*: Plant. Physiol. **7**, 717 (1934).

[4] *J. Fuchs*: Hoppe-Seylers Ztschr. **223**, 144 (1934).

[5] *B. Flaschenträger*: Mikrochemie **8**, 1 (1930).

[6] *M. Miethke* u. *H. Finzenhagen*: Milchwirtschaftl. Forsch. **14**, 187 (1933).

[7] *A. Wasitzky*: Mikrochemie **10**, 114 (1931).

[8] *K. Lang*: Hoppe-Seylers Ztschr. **222**, 3 (1933).

[9] *B. Bleyer*, *W. Diemair*, *F. Fischler* u. *K. Täufel*: Biochem. Ztschr. **286**, 408; **289**, 27 (1936).

[10] *W. Graßmann* u. *W. Heyde*: Ztschr. physiol. Chem. **183**, 32 (1929).

[11] *R. Willstätter* u. *E. Waldschmidt-Leitz*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2988 (1921).

einer Mikromethode ausgearbeitet haben, welche die Bestimmung von Mengen bis zu 0,004 Millimol Aminosäure, also z. B. bis zu 0,30 mg Glykokoll gestattet.

Eine Anzahl von Methoden zum mikrochemischen Nachweis von *Fetten* beschreibt *A. Niethammer*.[1] Zur Bestimmung kleiner Mengen von *Fettsäuren* in Seifenlösungen extrahieren *G. Jander* und *K. F. Weitendorf*[2] in einer besonderen Vorrichtung, lösen die ausgezogenen Fettsäuren nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in Alkohol und titrieren dann diese Lösung konduktometrisch mit karbonatfreier alkoholischer Natronlauge, wobei die nach Zusatz eines Reagensanteiles erhaltenen Leitfähigkeitswerte in ein Koordinatensystem in Abhängigkeit von der Anzahl Kubikzentimeter zugesetzter Natronlauge eingetragen werden. Diese Methode, bei der die Ausgangsmengen 8 bis 30 mg betragen, eignet sich besonders für die Bestimmung von Fettsäuren bei geringen Substanzmengen, sowie beim Vorliegen dunkler Fette. Auf die Verfahren zur Mikrobestimmung von *Kennzahlen von Fetten* kann hier nicht eingegangen werden. Es liegen jedoch im Schrifttum zahlreiche Angaben vor, z. B. über die Mikrobestimmung der Jodzahl,[3] Acetylzahl,[4] *Reichert-Meißl-Wollny-* und *Polenske*-Zahl.[5] *J. Großfeld*[6] hat Halbmikrokennzahlen für Butter und Kokosfett aufgestellt. Nach dem Verfahren von *J. Backlin*[7] können *Lipoide* in Körpergeweben und -flüssigkeiten noch in Mengen von 0,1 bis 0,5 mg hinlänglich genau bestimmt werden. Das isolierte Lipoid wird mit Silberchromat-Schwefelsäure verbrannt, die gebildete Kohlensäure im *van Slyke*-Apparat in Natronlauge absorbiert, aus dieser durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und gasvolumetrisch bestimmt.

Lipoid-Phosphor kann nach *M. Flatter*[8] in der Weise bestimmt werden, daß man den Ausgangsstoff, der 0,2 bis 0,6 mg P enthält, nach *Kjeldahl* aufschließt, die Phosphorsäure mit Ammonmolybdatlösung fällt und den isolierten Niederschlag nach dem Auflösen in Ammoniak mit 25 ccm $^4/_{100}$ n-Natronlauge kocht; nach Zusatz von 25 ccm $^4/_{100}$ n-Schwefelsäure wird der Säureüberschuß mit $^4/_{100}$ n-Natronlauge zurücktitriert.

Die Grundlage für eine Mikro-*Cholesterin*-Bestimmung in Blut- und Gewebsauszügen bildet das Verfahren nach *A. v. Szent-Györgyi*[9], bei dem man entweder die Digitoninfällung gravimetrisch zur Wägung bringt oder

---

[1] *A. Niethammer*: Biochem. Ztschr. **209**, 447 (1929); **217**, 436 (1930).
[2] *G. Jander* u. *K. F. Weitendorf*: Ztschr. angew. Chem. **45**, 705 (1932).
[3] *C. Ralls*: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 121 (1934).
[4] *O. Fürth, H. Kaunitz* u. *M. Stein*: Biochem. Ztschr. **269**, 189 (1934).
[5] *H. Vasbinder*: Pharmac. Weekbl. **71**, 1193 (1934).
[6] *J. Großfeld*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **63**, 433 (1932).
[7] *J. Backlin*: Biochem. Ztschr. **217**, 482 (1930).
[8] *M. Flatter*: Bull. Soc. Chim. biol. **15**, 607 (1933).
[9] *A. v. Szent-Györgyi*: Biochem. Ztschr. **136**, 107, 112 (1923). — *J. Horiye*: Biochem. Ztschr. **202**, 403 (1928).

sie mit Chromschwefelsäure oxydiert und den Überschuß titrimetrisch mit Kaliumjodid und $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung ermittelt.

R. Okey[1] verwendet zur Oxydation des Digitonids Silberchromat-Schwefelsäure. Weitaus am häufigsten werden jedoch zur mikrochemischen Bestimmung kolorimetrische Methoden angewendet.

Kohlenhydrate. Eine zunächst von *H. C. Hagedorn* und *B. N. Jensen*[2] für Blutzucker als Mikroverfahren (0,002 bis 0,385 mg Zucker) ausgearbeitete Methode wurde von *B. v. Issekutz* und *I. v. Both*[3] zu einem Halbmikroverfahren umgestaltet und eignet sich nach *H. Gohr*[4] auch für lebensmittelchemische Untersuchungen, z. B. für die Lactosebestimmung in der Milch. Es beruht auf der Reduzierbarkeit von Kaliumferricyanid durch Zuckerarten zu Kaliumferrocyanid bei Gegenwart von Natriumcarbonat und der jodometrischen Bestimmung des unverbrauchten Kaliumferricyanids. Für die Bestimmung von Spuren *reduzierender Zucker* schlagen *F. Baerts* und *G. Binard*[5] vor, die Reduzierbarkeit von Methylenblaulösung zu verwenden. Ein von *J. B. Niederl* und *R. H. Müller*[6] angegebenes mikropotentiometrisches Verfahren soll die Bestimmung reduzierender Zucker in Mengen bis zu 0,05 mg ermöglichen. *F. González* und *A. Gimeno*[7] bestimmen Lactose in Frauenmilch und in Kuhmilch auf kolorimetrischem Wege, indem sie reduzierte *Fehling*sche Lösung mit wenig Molybdänphosphorsäurelösung versetzen und die entstehende Blaufärbung mit Standardlösungen vergleichen. Auch die jodometrische Bestimmung des durch Reduktion erhaltenen Kupferoxyds hat bei vielen Mikroverfahren zur Zuckerbestimmung Anwendung gefunden,[8] ebenso wie die direkte Umsetzung mancher Zuckerarten (Aldosen) mit alkalischer Jodlösung.[9] In diesem Zusammenhang sei auf ein Verfahren hingewiesen, das den Nachweis von Spuren von Stärke, aber auch anderer hochmolekularer Stoffe (Eiweiß) mit Hilfe der Klärgeschwindigkeit von Aufschlämmungen mäßig grober Teilchen in starken Salzlösungen erlaubt.[10] *C. Griebel* und *H. Zeglin*[11] konnten im Quark geringe Mengen von zugesetzten *Pektinstoffen* (0,01% und weniger) nach dem zur Halbmikro-

[1] *R. Okey*: Journ. biol. Chemistry **88**, 367 (1930).
[2] *H. C. Hagedorn* u. *B. N. Jensen*: Biochem. Ztschr. **135**, 46; **137**, 92 (1923).
[3] *B. v. Issekutz* u. *J. v. Both*: Biochem. Ztschr. **183**, 298 (1927).
[4] *H. Gohr*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **59**, 90 (1930).
[5] *F. Baerts* u. *G. Binard*: Bull. Assoc. Chimistes Sucr. Dist., C. **50**, 275 (1933).
[6] *J. B. Niederl* u. *R. H. Müller*: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1356 (1929).
[7] *F. González* u. *A. Gimeno*: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, 39 (1929). — Über weitere kolorimetrische Mikroverfahren vgl. Handbuch der Lebensmittelchemie II, Berlin, 1935, S. 874.
[8] *B. Rohny*: Biochem. Ztschr. **199**, 48 (1928).
[9] *M. Macleod* u. *R. Robinson*: Biochemical Journ. **23**, 517 (1929).
[10] *H. Werner*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **67**, 298 (1934).
[11] *C. Griebel* u. *H. Zeglin*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 16 (1937).

methode umgearbeiteten Verfahren von *M. Silin* und *A. Silina*[1] bestimmen, das auf der Destillation mit 12%iger Salzsäure und der kolorimetrischen Bestimmung des dabei gebildeten Furfurols beruht.

Eine wichtige mikrochemische Nachweismethode für *organische Säuren* ist die Mikrosublimation und die Mikroschmelzpunktbestimmung.[2]

Nach *M. Wagenaar*[3] eignet sich für den Nachweis von *Zitronensäure* am besten die Bildung von Jodaceton. Man bringt in einen Tropfen der Untersuchungsflüssigkeit etwas $^1/_{10}$ n-Jodlösung und Spuren von 30%iger Essigsäure. Nach leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad setzt man etwas 3%ige Kaliumpermanganatlösung hinzu. Bei Gegenwart von Zitronensäure entsteht sofort eine Wolke von weißen dünnen Kristallen; diese sind negativ doppelbrechend und zeigen eine gerade Auslöschung. Diese für Zitronensäure spezifische Reaktion gestattet den Nachweis in Mengen bis zu 0,2 mg in einer Verdünnung 1 : 100. *Essigsäure* kann in Mengen bis 0,5 mg oder Acetat bis zu 0,09 mg mit Uranylformiat als Natriumuranylacetat nachgewiesen werden, das in charakteristischen Tetraedern kristallisiert.[4]

Schweflige Säure in Wein oder Fruchtsäften bestimmt *K. Woidich*[5] durch Destillation von 5 ccm der Flüssigkeit in einer geeigneten Apparatur mit Wasserdampf und jodometrische Titration des Destillates mit $^1/_{100}$ n-Jod- und Thiosulfatlösung. Schweflige Säure kann auch, z. B. bei der mikroanalytischen Bestimmung in Bier, in eine Jodjodkaliumlösung destilliert und als Bariumsulfat im Destillat bestimmt werden[6] oder nach *J. Rothenfußer* nach dem Destillieren und dem Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd im Destillat als Benzidinsulfat.[7]

Metalle und *Nichtmetalle*. Bei der Bestimmung kleiner Arsenmengen in der Lebensmittelchemie ist die Bestimmung des *Arsens* in Most und Wein besonders vordringlich. Die Mikroverfahren beruhen auf der Abtrennung des Arsens aus Lösungen als Arsenwasserstoff, Arsentrichlorid oder Arsensulfid und der Bestimmung des Arsens nach verschiedenen Methoden. *G. Lockemann*[8] hat eine verfeinerte Methode nach *Gutzeit* ausgearbeitet, bei welcher die Gelbfärbung des Arsenwasserstoffes mit Silbernitrat oder die Braunfärbung mit Quecksilberbromid die Grundlage der kolorimetrischen Messung bilden, die aber nur eine orientierende Schätzung des Arsengehaltes bis zu 2 mg As/*l* gestattet. Nach *J. Gangl* und *J. Vás-*

[1] *M. Silin* u. *A. Silina*: Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **83**, 390 (1933).
[2] *G. Klein* u. *O. Werner*: Ztschr. physiol. Chem. **143**, 141 (1925).
[3] *M. Wagenaar*: Pharmac. Weekbl. **64**, 1135 (1927).
[4] *D. Krüger* u. *E. Tschirch*: Mikrochemie **7**, 318 (1929).
[5] *K. Woidich*: Mikrochemie **8**, 147 (1930).
[6] *F. Kutter*: Schweiz. Brauerei-Rundschau **41**, 277 (1930). Die so ermittelten Mengen betrugen 1,4 bis 19,9 mg SO_2/l.
[7] *J. Rothenfußer*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **58**, 98 (1929).
[8] *G. Lockemann*: Angew. Chem. **48**, 199 (1935).

quez-Sánchez[1] wird der Arsenspiegel in Jodmonochlorid gelöst und das Arsen durch Titration mit $^1/_{1000}$-molarer Kaliumjodatlösung bestimmt. *P. Berg* und *S. Schmechel*[2] beschreiben ein Verfahren, wonach die organische Substanz nicht verascht zu werden braucht. Die kolorimetrische Bestimmung des Arsens nach *R. Zinzadse*[3] beruht auf der Blaufärbung, welche Arsensäure mit Molybdänlösung bestimmter Zusammensetzung liefert. *J. Burkhard* und *B. Wullhorst*[4] haben die Brauchbarkeit dieser Methode nachgewiesen und sie dadurch vereinfacht, daß sie an Stelle der langwierigen Abscheidung als Arsentrisulfid[5] das Arsen als Trichlorid abdestillieren und nach geeigneter Behandlung des Destillats darin das Arsen nach *Zinzadse* bestimmen. In umfangreichen Versuchen haben *W. Diemair* und *J. Waibel*[6] die Verfahren nach *Lockemann* und nach *Gangl* und *Vásquez-Sánchez* eingehend geprüft und nach Ergänzungen und Verbesserungen der Methodik eine Beurteilung ihrer Brauchbarkeit gegeben.

Bei entsprechender Abänderung eignen sich diese Verfahren auch zur Mikroarsenbestimmung in anderen Lebensmitteln. Eine Methode, die für organische Substanzen überhaupt verwendbar ist, ist das bekannte Verfahren von *Th. v. Fellenberg*.[7] Der hierbei verwendete Aufschluß mit Perhydrol-Schwefelsäure eignet sich nach *J. F. Reith*[8] auch für die Bestimmung von Arsenspuren in Milch.

Quecksilber wird vielfach kolorimetrisch, z. B. durch die Blaufärbung von Quecksilberchlorid mit alkoholischer Diphenylcarbazonlösung nach *A. Stock* und *W. Zimmermann*[9] bestimmt oder aber von denselben Autoren[10] und anderen Forschern[11] auf mikrometrischem Wege in Mengen bis zu 0,001 γ Hg. Das auf einem Kupferdraht elektrolytisch abgeschiedene Quecksilber wird von diesem abdestilliert, zu einem Kügelchen vereinigt und mikrometrisch gemessen. Eine andere Art der Bestimmung wird von *G. Spacu* und *G. Suciu*[12] angegeben, die das Quecksilber als eine kristalline Komplexverbindung mit Kaliumjodid und Kupferäthylendiaminnitrat oder -sulfat fällen und in einem Mikrofiltertiegel nach *A. König* zur

---

[1] *J. Gangl* u. *J. Vásquez Sánchez*: Ztschr. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).
[2] *P. Berg* u. *S. Schmechel*: Chem.-Ztg. **57**, 262 (1933).
[3] *R. Zinzadse*: Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung, A **16**, 129 (1930).
[4] *J. Burkhard* u. *B. Wullhorst*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **70**, 308 (1935).
[5] *C. v. d. Heide* u. *K. Hennig*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **66**, 341 (1933).
[6] *W. Diemair* u. *J. Waibel*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **72**, 223 (1936).
[7] *Th. v. Fellenberg*: Biochem. Ztschr. **218**, 283 (1930).
[8] *J. F. Reith*: Pharmac. Weekbl. **69**, 1358 (1932).
[9] *A. Stock* u. *W. Zimmermann*: Ztschr. angew. Chem. **41**, 546 (1928); **42**, 429 (1929).
[10] *A. Stock* u. *H. Lux*: Ztschr. angew. Chem. **44**, 200 (1931); **46**, 62 (1933).
[11] *J. Bodnár* u. *E. Szép*: Biochem. Ztschr. **205**, 219 (1929).
[12] *G. Spacu* u. *G. Suciu*: Ztschr. analyt. Chem. **78**, 244 (1929).

Wägung bringen. Ebenso kann das Quecksilber durch elektrolytische Zersetzung von Merkurichlorid in wäßriger Lösung bestimmt werden.[1]

Kupfer[2] und *Blei*[3] in Lebensmitteln, vielfach in Konserveninhalten, werden nach geeigneter Veraschung[4] entweder elektrolytisch abgeschieden oder aber kolorimetrisch bestimmt. *F. Hahn*[5] bestimmt das Kupfer durch Messung seiner katalytischen Wirkung. Zur Ermittlung kleiner *Zinn*mengen in Lebensmitteln haben *H. Cheftel* und *J. Blaß*[6] das Verfahren von *W. Owe*,[7] das auf der jodometrischen Titration des in Stannochlorid übergeführten Zinns beruht, zu einer Halbmikromethode ausgearbeitet. Hier wäre auch noch die von *R. Strohecker*, *H. Riffart* und *J. Haberstock*[8] ausgearbeitete stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer, Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln anzuführen.

Für die Bestimmung der in der Weinasche enthaltenen anorganischen Stoffe (Cu, Zn, Fe, Mn und Phosphorsäure) haben *C. v. d. Heide* und *K. Hennig*[9] einfache kolorimetrische Verfahren ausgearbeitet; *Zink* wird durch Mikrowägung als Zinkoxyd bestimmt. *Natrium* in der Weinasche läßt sich qualitativ und quantitativ als Natrium-Uranyl-Magnesiumacetat bestimmen; dieses von *O. Reichard*[10] ausgearbeitete Verfahren ist, verglichen mit der umständlicheren amtlichen Methode, einfach und genau und erfaßt kleinste Mengen von Natrium. (Die Gehalte liegen zwischen 1 bis 20 mg Na/*l*.) *E. Thomae*[11] hat nachgewiesen, daß die *Mikrophosphorsäure-* und *Mikrokalk*-Bestimmung, die auf denselben Verfahren wie die Makromethoden beruhen, bei Einhaltung geeigneter Bedingungen in der Lebensmittelchemie eine große Vereinfachung sowie Zeitersparnis bedeuten. Eine mikroanalytische Bestimmungsmethode von *Calcium* und *Magnesium* in der Milch im Trichloressigsäureserum wird von *M. Miethke* und *H. Levecke* beschrieben.[12]

---

[1] *J. Rütgers*: Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 746 (1930); Mikrochemie **6**, 5 (1928).

[2] *F. Grendel*: Pharmac. Weekbl. **67**, 913 (1930). — *A. Emmerie*: Chem. Weekbl. **27**, 552 (1930). — *C. Zbinden*: Lait **12**, 481 (1932).

[3] *F. Pavelka*: Mikrochemie **7**, 301 (1929). — *W. Schirokow* u. *S. Mindlina*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **70**, 245 (1935). — *S. Feinberg*: Ztschr. analyt. Chem. **96**, 415 (1934).

[4] Über eine Mikroveraschungsmethode vgl. *J. Erdös*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **67**, 284 (1934).

[5] *F. Hahn*: Mikrochemie, N. F. VIII, **14**, 280 (1934).

[6] *H. Cheftel* u. *J. Blaß*: Ann. Falsifications Fraudes **26**, 528 (1933).

[7] *W. Owe*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **51**, 214 (1926).

[8] *R. Strohecker*, *H. Riffart* u. *J. Haberstock*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 155 (1937).

[9] *C. v. d. Heide* u. *K. Hennig*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **66**, 341 (1933).

[10] *O. Reichard*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **71**, 501 (1936).

[11] *E. Thomae*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 34 (1937).

[12] *M. Miethke* u. *H. Levecke*: Milchwirtschaftl. Forsch. **13**, 535 (1932).

Bei dem großen Einfluß eines Jodmangels oder -überschusses auf den menschlichen Körper ist die Frage der Bestimmung kleinster Mengen *Jod* in Lebensmitteln von Bedeutung. Bei der grundlegenden Methode nach *Th. v. Fellenberg*[1] wird die Substanz unter Zusatz von Ätzkali oder Pottasche verascht. In der alkalischen Aschelösung ist das Jod als Jodid vorhanden und wird in dieser Form mit Alkohol ausgeschüttelt. In dem nach Verdampfen des Alkohols erhaltenen Rückstand bestimmt man das Jod nach Oxydation mit Brom zu Jodat titrimetrisch unter Verwendung von $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung oder kolorimetrisch nach Freisetzen des Jods mit Natriumnitrit und Schwefelsäure. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der offenen Verbrennung, die daher auch durch eine solche im Verbrennungsrohr ersetzt wurde.[2] Eine Mikro-Jodbestimmungsmethode, bei der das Material ebenfalls mit Sauerstoff im Rohr verbrannt wird, hat *J. Schwaibold*[3] ausgearbeitet. Die kleinste nach diesem Verfahren bestimmbare Jodmenge beträgt 1 γ. Nach anderen Vorschriften[4] kann auch ein nasses Aufschlußverfahren, z. B. mit Perhydrol-Schwefelsäure angewendet werden. *H. Almquist* und *J. Givens*[5] berichten über ein Mikroverfahren zur Jodbestimmung in Eiern, in welchem sie das in der Asche zu Jodsäure oxydierte Jod durch Kaliumjodidzusatz ausscheiden, die Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff extrahieren und hierin das Jod kolorimetrisch bestimmen. In Anlehnung an das *Fellenberg*sche Verfahren bestimmte *A. Aitken*[6] das Jod im Butterfett in Mengen von 18 bis 74 γ Jod in 1 kg Butter. Bezüglich anderer für die Lebensmitteluntersuchung wichtiger Elemente muß auf die Kapitel „Mikro-Elementaranalyse" und „Anorganische Gifte" im Handbuch der Lebensmittelchemie, Band II, 2, verwiesen werden.

Sonstige Bestandteile der Lebensmittel. Das in Tabak, Kaffee, Kakao, Bier, saurer Milch, Butter, Honig und anderen Lebensmitteln enthaltene und für das Aroma mitverantwortliche *Diacetyl* sowie *Methyl-acetyl-carbinol* lassen sich nebeneinander in Mengen bis zu 1 mg nach *H. Schmalfuß* und *H. Barthmeyer*[7] in der Weise bestimmen, daß man unter Durchleiten von Kohlensäure das Diacetyl abdestilliert und als Nickel-Dioximin fällt, das Methyl-acetyl-carbinol mit Eisenchlorid in Diacetyl überführt und dieses in gleicher Weise bestimmt.

---

[1] *Th. v. Fellenberg*: Biochem. Ztschr. **139**, 391 (1923).

[2] *Th. v. Fellenberg*: Biochem. Ztschr. **224**, 170 (1930). — *E. Glimm* u. *J. Isenbruch*: Biochem. Ztschr. **207**, 368 (1929). — *E. Jochmann*: Biochem. Ztschr. **194**, 454 (1927/28). — *F. Reith*: Biochem. Ztschr. **216**, 249 (1929).

[3] *J. Schwaibold*: Chem.-Ztg. **53**, 22 (1929).

[4] *G. Pfeiffer*: Biochem. Ztschr. **195**, 128 (1928).

[5] *H. Almquist* u. *J. Givens*: Ind. engin. Chem. **5**, 254 (1933).

[6] *A. Aitken*: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3268 (1932).

[7] *H. Schmalfuß* u. *H. Barthmeyer*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **63**, 283 (1932).

Zahlreiche andere *Aromastoffe* (Vanillin, Piperonal) sind, soweit sie sublimierbar sind, durch charakteristische Kristallbildung bei der Sublimation noch in Mengen von 1 mg nachweisbar.[1]

Die Methode der Mikrosublimation und Mikroschmelzpunktbestimmung eignet sich besonders für den Nachweis von *Konservierungsmitteln*.[2] Nach *R. Fischer*[3] ist auf diese Weise sogar die Trennung mehrerer Stoffe möglich, und zwar teils durch fraktionierte Sublimation, teils durch den Nachweis von Spalt- bzw. Umwandlungsprodukten. Eine quantitative Schätzung kann durch Mikrowägung vorgenommen werden, allerdings werden die Ergebnisse bei Mengen unter 50 γ ungenau. *Formaldehyd* kann mikrochemisch neben Hexamethylentetramin durch typische Kristallbildung in wäßriger Dimethylhydroresorcinlösung[4] oder durch Farbreaktion[5] mit Phloroglucin und Lauge nachgewiesen werden.

Nach *J. M. Korenman*[6] entstehen bei Zusatz von Hexamethylenlösung (10%) zu *Gerbstoff*lösungen (Gallussäure) charakteristische Kristalle von Parallelogrammform, oft mit abgestumpften Ecken. Auch Bariumacetat und Zinkacetat geben typische Kristallbildungen.[7]

In Anlehnung an das Verfahren von *C. Keller*[8] haben *J. Bodnar* und Mitarbeiter[9] ein mikrochemisches Verfahren zur Bestimmung von *Nicotin* ausgearbeitet, bei welchem von 1 g Tabakpulver ein Äther-Petroläther-auszug hergestellt und in diesem durch geeignete Behandlung das Nicotin mit $^1/_{100}$ n-Salzsäure und Methylrot als Indikator titrimetrisch bestimmt wird. Dabei entspricht 1 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure 1,62 mg Nicotin. Die Isolierung des Nicotins kann auch durch Destillation mit Wasserdampf erfolgen, worauf dieses mit Pikrinsäure gefällt und nach nochmaliger Destillation mit $^1/_{100}$ n-Salzsäure titriert wird.[10] Man kann auch Nicotin mit Silicomolybdänsäure fällen und nach der Reduktion des Niederschlages die erhaltene Molybdänblaulösung kolorimetrieren.[11]

Die kristalline Fällung, welche Kieselwolframsäure in Coffeinlösungen

---

[1] *M. Wagenaar*: Pharmac. Weekbl. **69**, 190 (1932).

[2] *L. Kofler*: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **270**, 293 (1932). — *P. N. Schürhoff*: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **270**, 363 (1932).

[3] *R. Fischer*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **67**, 161 (1934).

[4] *C. Kollo* u. *F. Polychroniade*: Pharmaz. Zentralhalle **73**, 578 (1932).

[5] *L. Rosenthaler*: Pharmaz. Zentralhalle **73**, 737 (1932).

[6] *J. M. Korenman*: Pharmaz. Zentralhalle **70**, 709 (1929).

[7] *Behrens*: Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Organischer Teil, S. 87.

[8] *C. Keller*: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **8**, 145 (1898).

[9] *J. Bodnar*, *J. Straub* u. *V. L. Nagy*: Biochem. Ztschr. **195**, 103 (1928); **206**, 410 (1929); **227**, 452 (1930); Ztschr. Unters. Lebensmittel **67**, 598 (1934); **73**, 191 (1937).

[10] *L. Barta* u. *E. Toole*: Ztschr. angew. Chem. **44**, 682 (1931).

[11] *R. Hofmann*: Bulet. Cult. Ferm. Tut. Bukarest **21**, 357 (1932).

hervorruft, kann für den mikrochemischen Nachweis von *Coffein* herangezogen werden. Nach den Versuchen von *C. Griebel*[1] liegt die Erfassungsgrenze bei 0,4 γ Coffein bei einer Grenzkonzentration von 1 : 2500. Da jedoch die Silicowolframate von Theophyllin und Theobromin die gleiche Kristallform zeigen, ist diese Methode als Identitätsreaktion nicht geeignet. Der Coffeingehalt, z. B. in Tee, kann auch refraktometrisch im Zeißschen Eintauchrefraktometer oder nach der Mikro-*Kjeldahl*-Methode bestimmt werden.[2]

Eine Methode zur Mikro-*Rohfaser*-Bestimmung hat *Th. v. Fellenberg*[3] ausgearbeitet, die sich an das Verfahren von *K. Kürschner* und *A. Hanak*[4] anlehnt; an Stelle der Wägung (vgl. die Makrobestimmung) erfolgt Oxydation mit Chromsäure-Schwefelsäure und Rücktitration des Chromatüberschusses. 1 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumbichromatlösung entspricht 0,675 mg Cellulose. Es lassen sich noch 0,5 mg Rohfaser genau bestimmen.

Der mikrochemische Nachweis von *Carotinoiden* hat besonderes Interesse gewonnen, seitdem der Zusammenhang mit der Wirkung des A-Vitamins bekannt wurde. Die kolorimetrische Methode von *H. v. Euler* und Mitarbeitern[5] beruht auf der mit Antimontrichlorid in Chloroformlösung auftretenden Blaufärbung.

Vitamin C bzw. *Ascorbinsäure* läßt sich mikroanalytisch nach der modifizierten *Tillmans*schen Methode von *W. Birch, J. Harris* und *S. N. Ray*[6] bestimmen. Es wird ein Trichloressigsäureauszug hergestellt, den man auf Volumen bringt und aus einer Mikrobürette zu 0,05 ccm einer frisch bereiteten $^1/_{1000}$ n-Lösung von 2,6-Dichlorphenolindophenol fließen läßt, bis die rote Farbe gerade verschwindet.

Die vorstehenden Ausführungen sollen einen Einblick in diejenigen mikrochemischen Arbeitsverfahren geben, welche insbesondere auf dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung gut anwendbar und unentbehrlich geworden sind, sie sollen aber auch die Richtung aufzeigen, nach welcher eine sinngemäße Anwendung der beschriebenen Verfahren in der Praxis und in der Wissenschaft fruchtbringend beeinflußt werden kann und nach welcher ein weiterer Ausbau der Methoden möglich ist.

---

[1] *C. Griebel*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **71**, 536 (1936).

[2] *G. v. Miko*: Magyar Gyógyszéresztudományi Társaság Ertesitöje **5**, 384 (1929); Chem. Ztrbl. **1929 II**, 3045.

[3] *Th. v. Fellenberg*: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **21**, 385 (1930).

[4] *K. Kürschner* u. *A. Hanak*: Ztschr. Unters. Lebensmittel **59**, 484 (1930).

[5] *H. v. Euler, H. Hellström* u. *M. Rydbom*: Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 69 (1929).

[6] *W. Birch, J. Harris* u. *S. N. Ray*: Biochemical Journ. **27**, 590 (1933).

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

P. Haas.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Benedetti-Pichler, A. A. (Washington Square Coll., New York Univ., New York, N. Y.): Qualitative analysis of microgram samples. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 483 (1937).

Cooper, S. R. (Howard Univ., Washington, D. C.): 2,4-Dihydroxyacetophenone as a qualitative reagent for ferric ion. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 334 (1937).

Hahn, H., Juza, R. und *Langheim, R.* (Danzig-Langfuhr, Inst. f. anorg. Chem. d. Techn. Hochschule; Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.): Zur colorimetrischen Bestimmung des Kupfers als Ferrocyanid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen. III. Mitteilung. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 270 (1937).

Harada, T. (Nippon Rubber Co., Ltd., Kurume): Microscopic researches on magnesium carbonate crystals. Journ. Soc. chem. Ind. Japan **40**, 307 B (1937). Mikrokristallbilder.

Ismail, A. M. und *Harwood, H. F.* (Imp. Coll. of Sci. a. Technol., South Kensington, London S. W. 7): The determination of potassium as potassium silver cobaltinitrite. Analyst **62**, 443 (1937).

Juza, R. und *Langheim, R.* (Danzig-Langfuhr, Inst. f. anorg. Chem. d. Techn. Hochschule; Heidelberg, Chem. Inst. d. Univ.): Zur colorimetrischen Bestimmung des Cadmiums als Sulfid. Colorimetrie mit kolloiden Lösungen. II. Mitteilung. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 262 (1937).

[1] 5. Oktober 1937 — 15. November 1937. — Hier wurden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber mikrochemisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

[2] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian. chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep., I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

Liebhafsky, H. A. und *Winslow, E. H.* (Research Lab., General Electric Comp., Schenectady, N. Y.): Diphenylthio carbazone (dithizone) as an analytical reagent. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1966 (1937).

Ljung, H. A. (Guilford Coll., Guilford Coll., N. C.): A new qualitative test for selenium. I. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 328 (1937).

MacHattie, I. J. W. und *Maconachie, J. E.* (Ontario Research Foundation, Toronto, Canada): Determination of small quantities of oxygen in gases and liquids. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 364 (1937).

Morgan, Ch. E. (New York State Racing Commission Lab., New York, N. Y.): Extraction of minute amounts of morphine. Use of pyrogallol for preventing losses due to oxidation. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 383 (1937).

Pollard, W. B. (Royal School of Mines, London S. W. 7): The microdetermination of gold. Analyst **62**, 597 (1937).

Thomas, P. (Villette, Vaud, Schweiz): Nachweis und Bestimmung von Kupfer mittels Farbreaktionen. Biochem. Ztschr. **293**, 396 (1937).

Winsor, H. W. (Agric. Exper. Stat., Univ. of Florida, Gainesville, Fla.): Intensity and stability of ferric thiocyanate color. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 453 (1937).

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Anderson, J. S., Purcell, R. H., Pearson, T. G., King, A., James, F. W., Emeléus, H. J. und *Briscoe, H. V. A.* (Imperial Coll., London S. W. 7): A micro-flotation method for the precise comparison of liquid densities and its application to a preliminary investigation of the distribution of heavy water in certain salt hydrates and to other matters. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1492.

Davies, W. C. und *Addis, H. W.* (Tatem Laboratories, Univ. Coll., Cardiff): The basic strengths of tertiary amines, phosphines, and arsines. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1622.

Gaffron, H. (Kais. Wilh.-Inst. f. Biologie, Berlin-Dahlem): Die lange Lebensdauer angeregter organischer Moleküle, erläutert am Beispiel der Rubrenoxydation. Ztschr. physikal. Chem. A **37**, 437 (1937).

Gamble, D. L. und *Barnett, C. E.* (The New Jersey Zinc Company, Palmerton, Pa.): Scattering in the near infrared. A measure of particle size and size distribution. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 310 (1937).

Geib, K. H. (Leipzig, Physikal.-chem. Inst. d. Univ.): Über die Geschwindigkeiten der Austauschreaktionen von Resorcin und Pyrogallol in schwerem Wasser. Ztschr. physikal. Chem. B **180**, 211 (1937).

Jones, G. u. *Stauffer, R. E.* (Mallinckrodt Chem. Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): The drainage error in viscosimetry of aqueous solutions. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1630 (1937). Präzisionsmeßvorrichtung.

Kolthoff, I. M. und *Mac Nevin, W. M.* (School of Chemistry of the Inst. of Technology of the Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.; The Dept. of Chem. of the Ohio State Univ., Columbus, O.): The determination of the specific surface of barium sulfate. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1639 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Die unter I angeführten Zeitschriften.

Kolthoff, I. M. und *Sandell, E. B.* (School of Chemistry of the Inst. of Technology of the Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Exchange adsorption phenomena with calcium oxalate monohydrate. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1643 (1937).

Kolthoff, I. M. und *Yutzy, H. C.* (ebenda): Studies on aging of fresh precipitates. XIV. The aging of silver chloride as indicated by the speed of penetration of bromide ions into the solid. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1634 (1937). Zum Teil mit verdünnten Lösungen. Oberflächenbestimmung auf radioaktivem Wege.

Leslie, R. T. und *Heuer, W. W.* (Amer. Petroleum Inst., Washington): Study of the crystal behavior of hydrocarbons. Journ. Nat. Bur. Standards **18**, 639 (1937).

Liesegang, R. E. (Inst. f. Kolloidforschung, Frankfurt a. M.): Ein Formkatalysator. Kolloid-Ztschr. **81**, 1 (1937). Nur von mittelbarer Bedeutung.

Longsworth, L. G. und *Mac Innes, D. A.* (Laboratories of the Rockefeller Inst. f. Med. Research, New York, N. Y.): Transference numbers and ion mobilities of some electrolytes in deuterium oxide and its mixtures with water. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1666 (1937). Präzisions-Dichtemessungen.

Mellor, D. P. und *Mulhall, H.* (Chemistry Dept., Sydney Univ.): The electrode potential of thin films of zinc on platinum. Journ. & Proceed. Roy. Soc., New South Wales **70**, 332 (1937).

Panepinto, F. W. und *Kilpatrick, M.* (Lab. of Physic. Chem. of the Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.): The reaction of brom phenol blue, iodo phenol blue and chlor phenol blue with hydroxyl ion. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1871 (1937). Kolorimetrische Bestimmungen. Indikator in starker Verdünnung.

Reinders, W. und *de Vries, R. W. P.* (Delft, Inst. f. physik. Chem. d. Techn. Hochsch.): Zur Silberkeimtheorie des latenten Bildes. Die kritische Keimgröße. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 985 (1937).

Richardson, E. G. (King's Coll., Newcastle-on-Tyne, Engl.): Bemerkungen über Sedimentationsanalysen mittels Photozellen. Kolloid-Ztschr. **81**, 87 (1937). Prioritätsanspruch.

Schroeder, W. C., Berk, A. A. und *Gabriel, A.* (Eastern Experiment Stat., U. S. Bureau of Mines, College Park, Md.): Solubility equilibria of sodium sulfate at temperatures from 150 to 350°. III. Effect of sodium hydroxide and sodium phosphate. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1783 (1937).

Shead, A. C. (Univ. of Oklahoma, Norman, Okla.): Angular constants of microcrystalline profiles and silhouettes in the conclusive identification of substances. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 496 (1937).

Siebert, W. (Philipp-Lenard-Inst. d. Univ. Heidelberg): Adsorptionsuntersuchungen mit Ra-Emanation. Ztschr. physikal. Chem. B **180**, 169 (1937).

Staudinger, H., Staudinger, M. und *Sauter, E.* (Chem. Lab. d. Univ. Freiburg i. Br.): Mikroskopische Untersuchungen an synthetischen hochmolekularen Stoffen. 171. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. Ztschr. physikal. Chem. A **37**, 403 (1937).

Swiętosławski, W. und *Pieszczek, I. S.* (Zakład Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskej, Warschau): O zastosowaniu metody porównawczej do badania temperatur krytycznych cieczy indywidualnych i ich mieszanin. — Sur l'application de la méthode comparative à l'étude des températures critiques des substances individuelles et des mélanges. Roczniki Chemii **17**, 209 (1937).

Voet, A. und *van Elteren, J. F.* (Amsterdam, Chem. Lab. of the Univ., Dept. of Colloid Chemistry): The wetting characteristics of a surface. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 923 (1937).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Campbell, K. N., Morris, R. C. und *Adams, R.* (Chem. Lab. of the Univ. of Illinois, Urbana, Ill.): The structure of gossypol. I. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1723 (1937). Mikrophotogramme.

Cholnoky, L. (Pécs, Chem. Inst. d. Univ.): Lycopin, lycoxanthin, lycophyll. Magy. chemiai folyóirat **43**, 69 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Dane, Elisabeth, Schmitt, J. und *Rautenstrauch, K.* (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. Wiss., München): Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. I. Die Kondensation von Methyl-cyclopenten-dion mit Butadien. Ann. Chem. **532**, 29 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Elek, A. und *Harte, R. A.* (The Rockefeller Inst. f. Med. Research, New York, N. Y.): Volumetric determination of iodine using *Elek-Hill* microbomb. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 502 (1937).

Hearon, W. M. und *Gustavson, R. G.* (Univ. of Denver, Denver, Colo.): A semimicro qualitative test for the nitro group in organic compounds. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 352 (1937).

Karrer, P., Solmssen, U. und *Gugelmann, W.* (Chem. Inst. d. Univ., Zürich): β-Apo-4-carotinal, ein weiteres Abbauprodukt des β-Carotins. Helv. chim. Acta **20**, 1020 (1937). Halbmikropräparativ.

Karrer, W. (Basel, Wissenschaftl. Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft): Zur Bestimmung von Vitamin B_1 im menschlichen Harn. Helv. chim. Acta **20**, 1147 (1937).

King, H. (National Inst. f. Med. Research, Hampstead): Curare alkaloids. Part III. Pot-curare. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1472. Zum Teil halbmikropräparativ.

Miller, R. F., Butterbaugh, D. J. und *Adams, R.* (Chem. Lab. of the Univ. of Illinois, Urbana, Ill.): The structure of gossypol. II. Acylation. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1729 (1937). Mikrophotogramme.

Morris, R. C. und *Adams, R.* (ebenda): The structure of gossypol. III. Gossypol ethers. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1731 (1937).

Ochiai, E., Tsuda, K. und *Kitagawa, S.* (Pharmaz. Inst. d. Kais. Univ., Tokio): Über Sojabohnen-Saponin (I. Mitteilung). Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2083 (1937). Einige halbmikropräparative Angaben.

---

[1] *Durchgesehen werden*: „Ann. Chem." und alle unter I. angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.". Siehe auch unter IV, VI, VII.

Peak, D. A. und *Robinson, R.* (Dyson Perrins Lab., Oxford Univ.): Experiments on the synthesis of substances related to the sterols. Part XVIII. Journ. chem. Soc. London **1937**, 1581. Enthält mikro- und halbmikropräparative Angaben.

Rauscher, W. H. (Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, N. Y.): Determination of alkyl and aryl hydrogen in the presence of each other. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 503 (1937).

Reichinstein, D. (Prag. Postfach 56): Eine mikrochemische Methode zur Bestimmung des Aziditätscharakters der organischen Farbstoffe. Helv. chim. Acta **20**, 882 (1937).

Reichstein, T. (Lab. f. org. Chem., Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Über Bestandteile der Nebennieren-Rinde (X). Zur Kenntnis des Cortico-sterons. Helv. chim. Acta **20**, 953 (1937). Mikrokristallbilder. Zum Teil halbmikropräparativ.

Reichstein, T. (ebenda): Über Bestandteile der Nebennieren-Rinde (XI). Zur Konstitution der $C_{21}O_5$-Gruppe. Helv. chim. Acta **20**, 978 (1937). Mikro- bis halbmikropräparativ.

Rossner, W. (Allg. Chem. Univ.-Lab., Göttingen): Über neue Derivate des Methyl-cholanthrens und über einige vom Cholesterin abgeleitete heterocyclische Verbindungen. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 267 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Ruzicka, L. und *Cohen, S. L.* (Org.-chem. Lab. der Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Polyterpene und Polyterpenoide CXVI. Zur Kenntnis der Oxydation der Acetyl-oleanolsäure mit Chromtrioxyd unter Öffnung der Doppelbindung. Helv. chim. Acta **20**, 1192 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Ruzicka, L. und *Goldberg, M. W.* (ebenda): Polyterpene und Polyterpenoide CXVII. Zur Kenntnis der Bedingungen und des Mechanismus der Dehydrierung der homologen Sterine und der Cholsäure. Helv. chim. Acta **20**, 1245 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Sawlewicz, J. und *Reichstein, T.* (Lab. f. org. Chem., Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Δ^4-3,12-Diketo-cholansäure und Versuch zur Überführung derselben in 3,12-Diketo-allo-cholansäure. Helv. chim. Acta **20**, 992 (1937). Halbmikropräparative Angaben.

Steiger, M. und *Reichstein, T.* (ebenda): Desoxy-cortico-steron (21-Oxy-progesteron) aus Δ^5-3-Oxy-ätio-cholensäure. (XII. Mitteilung über Bestandteile der Nebennieren-Rinde.) Helv. chim. Acta **20**, 1164 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Steiger, Marguerite und *Reichstein, T.* (ebenda): Δ^5-3-Oxy-ätio-cholensäure und einige ihrer Umwandlungsprodukte. Helv. chim. Acta **20**, 1040 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Täufel, K., Thaler, H. und *Hohner, H.* (Univ. Inst. u. Dtsch. Forschungsanstalt f. Lebensmittelchemie, München): Über den qualitativen und quantitativen Nachweis von Methylketonen. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 119 (1937).

Ter Meulen, H. und *Ravenswaay, H. J.*, Mlle. (Delft, Lab. de Chim. analyt. de l'Ecole Technique Supérieure): Sur le dosage de l'azote

par hydrogénation dans la bétaïne, le pyramidon et l'acide sulfanilique. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1022 (1937).

Vorländer, D. (Chem. Inst. d. Univ. Halle): Krystallin flüssige Kombinationen von p-Azo-zimtsäure-estern mit p-Azo-phenol-derivaten; ein Beitrag zur Kenntnis der Assoziationsvorgänge. (Bearbeitet von *Wilke, R.*, *Haberland, U.* und *Ost, K.*) Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2096 (1937). Mikroskopische Beobachtungen.

Westphal, U. (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Danzig-Langfuhr und Kais. Wilh.-Inst. f. Biochemie, Berlin-Dahlem): Über Enol-Derivate des Progesterons und anderer α,β-ungesättigter Steroid-Ketone. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2128 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Westphal, U. und *Hellmann, H.* (ebenda): Über Versuche zur partiellen Reduktion des Androstendions. Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2136 (1937). Zum Teil halbmikropräparativ.

Weygand, C. und *Werner, A.* (Chem. Lab. d. Univ. Leipzig): Vereinfachtes Verfahren zur quantitativen Hydrierung von Milligramm- und Zentigramm-Mengen. Journ. prakt. Chem., N. F. **149**, 330 (1937).

Windaus, A. und *Kuhr, E.* (Allg. Chem. Univ.-Lab., Göttingen): Über die Sulfosäuren einiger Sterinabkömmlinge. Ann. Chem. **532**, 52 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Windaus, A. und *Rennhak, S.* (ebenda): Über einige Derivate des 3,4-Benzpyrens. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 256 (1937). Eine halbmikropräparative Angabe.

Woker, G. und *Antener, I.* (Bern, Lab. f. physikal.-chem. Biologie d. Univ.): Über Chinonreaktionen. Helv. chim. Acta **20**, 1260 (1937).

Woodward, Gladys E. und *Schroeder, E. F.* (Biochem. Research Foundation of the Franklin Inst., Philadelphia, Pa.): The reaction of cysteine with acetone. A note on the titration of cysteine by the acetone-hydrochloric acid method of *Linderstrøm-Lang*. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1690 (1937). Halbmikroanalytisch und -präparativ.

Wrede, F. (mit *Swane, W.*) (Pharmakol. Inst. d. Univ. Kiel): Über das Violacein, den violetten Farbstoff des *Bacillus violaceus*. II. Mitteilung. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 532 (1937). Mikrokristallbilder.

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Abdon, N.-O. und *Jacobsen, E.* (Kopenhagen; Pharmacol. Dept., Univ., Lund, Schweden): A modification of *Fiske* and *Subbarow's* method for determination of phosphocreatine. Skand. Arch. Physiol. **77**, 100 (1937).

Aszkenazy, Ch., Stern, K. und *Willheim, R.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ., Wien): Zur Frage der Glykolyseaktivierung durch Carotin. Biochem. Ztschr. **293**, 30 (1937). Enthält eine modifizierte Milchsäurebestimmung nach *Fürth* und *Charnaß*.

[1] *Durchgesehen werden*: Mikrochemie; Ztschr. physiol. Chem.; Biochem. Ztschr.; Biochemical Journ.; Bull. Soc. Chim. biol.; Compt. rend. Soc. Biologie; Journ. biol. Chemistry; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Baier und *Walter* (Vornamen und Institut nicht angegeben): Über ein Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung von Kreatinin. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 281 (1937).

Balassa, G. (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Szeged): Über das Schicksal der Bernsteinsäure im menschlichen Körper. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 217 (1937).

Barac, G. (vorgel. von *Lambrechts, A.*) (Lab. de recherches, Clinique médicale, Univ. de Liége): Sur la conjugation du phénol chez le chien éviscéré et néphrectomisé. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 62 (1937). Enthält eine Mikro-Farbreaktion des Phenols.

Buruiană, L. (Dept. of Veterinary Med., Univ., Bukarest): The action of sunlight on milk. Biochemical Journ. **31**, 1452 (1937).

Cholak, J., Hubbard, D. M., McNary, R. R. und *Story, R. V.* (Kettering Lab. of Applied Physiol., Univ. of Cincinnati, Cincinnati, O.): Determination of lead in biological materials. Comparison of spectrographic, dithizone, and s-diphenylcarbazide methods. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 488 (1937).

Cook, S. F., Scott, K. G. und *Abelson, P.* (Div. of Physiol., Univ. of Calif. Med. School, Berkeley, Cal.): The deposition of radio phosphorus in tissues of growing chicks. Proceed. National Acad. Sciences, Washington **23**, 528 (1937).

Dische, Z. (Wien. Physiol. Inst. d. Univ.): Selbststeuerung der Blutglykolyse und Kopplung ihres Hauptoxydoreduktionsprozesses mit der Synthese schwer hydrolysierbarer Phosphorsäureester. Naturwiss. **25**, 650 (1937).

Dulière, W.-L. (Fondation Médicale Reine Elisabeth, Bruxelles): Détermination titrimétrique de la réserve alcaline sur le sang total. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 258 (1937).

Fletcher, Jean P. und *Waters, E. Th.* (Dept. of Physiol., Univ. of Toronto, Canada): A study of the free sugar concentration of the livers of rats absorbing glucose and fructose and its relationship to glycogen synthesis. Biochemical Journ. **31**, 1830 (1937).

Franke, W. und *Hasse, K.* (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss., München): Zur biologischen Oxydation der Oxalsäure I. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 231 (1937).

Franke, W. und *Lorenz, F.* (ebenda): Zur Kenntnis der sogenannten Glucose-Oxydase I. Ann. Chem. **532**, 1 (1937).

Gebert, Fr. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin): Über die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Hämoglobin. Biochem. Ztschr. **293**, 157 (1937).

Hahn, L. und *Hevesy, G.* (Inst. of Theor. Physics, Copenhagen): The formation of phosphatides in the brain tissue of adult animals. Skand. Arch. Physiol. **77**, 148 (1937).

Hasegawa, M. (Pediatric Dept., Fac. of Med., Tôhoku Imp. Univ., Sendai): A rapid micro-method for the determination of magnesium in human milk, without preliminary elimination of calcium. Tôhoku Journ. exp. Med **31**, 422 (1937).

Holmes, H. N. und *Corbet, R. E.* (Severance Chemical Lab., Oberlin Coll., Oberlin, O.): The isolation of crystalline vitamin A. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2042 (1937). Mikrokristallbild.

Hubbard, D. M. (Kettering Lab. of Applied Physiol., Univ. of Cincinnati, Cincinnati, O.): Determination of lead. A photometric dithizone method as applied to certain biological material. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 493 (1937).

Innes, Jean M. (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Phosphagen formation and oxidation of triosephosphate in muscle extract. Biochemical Journ. **31**, 1586 (1937).

Jungblut, C. W. und *Feiner, Rose R.* (Dept. of Bacteriol., Coll. of Physicians a. Surgeons, Columbia Univ., New York): Vitamin C content of monkey tissues in experimental poliomyelitis. Journ. exp. Med. **66**, 479 (1937). Bestimmungen mit modifizierter Methode von *Bessey* und *King*.

Kämmerling, Ilse (Pharmakol. Inst. d. Univ. Greifswald): Untersuchungen über die reduzierende Eigenschaft des ultravioletbestrahlten Eiweißes. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 435 (1937).

Kane, F. und *O'Connor, J. M.* (Dept. of Physiol. a. Biochem., Univ. Coll., Dublin): The influence of the reaction of blood plasma on oxygen consumption in relation to the law of isodynamic equivalence. Journ. Physiol. **91**, 48 (1937). Enthält u. a. eine modifizierte Anwendung der Methode von *Conway* und *Byrne*.

Kendal, L. P. und *Stickland, L. H.* (Dept. of Exp. Pathol. a. Cancer Research, Univ. of Leeds): Studies in glycolysis. I. Apozymase and the coenzymes of glycolysis in muscle extracts. Biochemical Journ. **31**, 1758 (1937).

Kerly, Margaret (Dept. of Physiol., Pharmacol. a. Biochem., Univ. Coll., London): The effect of the oestrus cycle on the metabolism of isolated rat uterus. Biochemical Journ. **31**, 1544 (1937).

Kimura, Y. (Inst. of Phys. a. Chem. Research, Komagome, Hongo, Tokyo): The effect of potassium on the aerobic glycolysis of brain tissue with reference to the radioactivity of potassium. Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers **33**, 231 (1937).

Kohn, H. I. (Molteno Inst., Univ. of Cambridge, Engl.): Tyramine oxidase. Biochemical Journ. **31**, 1693 (1937).

Laser, H. (ebenda): Tissue metabolism under the influence of low oxygen tension. Biochemical Journ. **31**, 1671 (1937).

Leipert, Th. (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Wien): Zur Kenntnis des Blutjods. Biochem. Ztschr. **293**, 97 (1937).

Lison, L. (Lab. d'histologie de la Fac. de méd., Univ. de Bruxelles): La perméabilité résorptive du tube urinaire du crapaud, pour quelques colorants acides diffusibles, étudiée par micro-injection intraglomérulaire. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 56 (1937).

Loiseleur, J. (mit *Colliard, R.*, Mlle. und *Crovisier, C.*, Mlle.) (Lab. Pasteur de l'Inst. de Radium, Paris): Sur la mise en évidence d'une forme masquée de l'azote, spécifique des états d'histolyse. Bull. Soc. Chim. biol. **19**, 1059 (1937).

de Ludany, G. und *de Megay, K.* (Inst. f. allg. Pathol., Univ. Budapest): Teneur en acide ascorbique des leucocytes. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 321 (1937).

McGowan, G. K. (Dept. of Biochem., Oxford): Pyruvate oxidation in brain. II. The oxygen/pyruvate ratio and R. Q. Biochemical Journ. **31**, 1627 (1937).

Maizels, M. und *Paterson, J. L. H.* (Dept. of Pathol., Univ. Coll. Hosp., London): Base binding in erythrocytes. Biochemical Journ. **31**, 1642 (1937).

Meikeljohn, A. P. (Dept. of Biochem., Oxford): The estimation of vitamin B_1 in blood by a modification of *Schopfer's* test. Biochemical Journ. **31**, 1441 (1937).

Meyerhof, O., Schulz, W. und *Schuster, Ph.* (Inst. f. Physiol. am Kais. Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg): Über die enzymatische Synthese der Kreatininphosphorsäure und die biologische „Reaktionsform" des Zuckers. Biochem. Ztschr. **293**, 309 (1937).

Needham, Dorothy M. und *Raman Kochukrishna Pillai* (Biochemical Lab., Cambridge, Engl.): The coupling of oxido-reductions and dismutations with esterification of phosphate in muscle. Biochemical Journ. **31**, 1837 (1937).

Negelein, E. und *Wulff, H.-J.* (Kais. Wilh.-Inst. f. Zellphysiol., Berlin-Dahlem): Diphosphopyridinproteid. Alkohol, Acetaldehyd. Biochem. Ztschr. **293**, 351 (1937).

Neuweiler, W. (Univ.-Frauenklinik, Bern): Der Gehalt fötaler Organe (Leber, Placenta) an Flavinen. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 225 (1937).

de Niederhäusern, A. und *Ferrarini, E.* (Ist. di fisiologia umana della R. Univ. die Modena): Dosaggio fotometrico del ferro nel sangue e nei tessuti coll'acido solfosalicilico. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **12**, 229 (1937).

Pereira-Forjaz, A., Jacobsohn, K. P. und *Tapadinhas, J.* (Lab. Chim. à la Fac. des Sci.; Inst. Rocha Cabral, Lissabon): L'équilibre enzymatique en présence de l'eau lourde; recherches avec des fumarases. Bull. Soc. chim. Biologie **19**, 1194 (1937).

Peters, R. A. (Oxford): The contribution of vitamin B_1 to the metabolism of brain. Chem. Weekbl. **34**, 442 (1937). Vortrag.

Plimmer, R. H. A. und *Lowndes, J.* (Chemistry Dept., St. Thomas's Hosp. Med. School, London, S. E. 1): Analysis of proteins IX. The content in amino acids of the caseinogen and lactalbumin of woman's milk. Biochemical Journ. **31**, 1751 (1937). Enthält geringfügige Änderungen und Beobachtungen an bekannten Methoden.

Rae, J. J. (Dept. of Med. Research, Univ. of Toronto, Toronto, Canada): The organic phosphates of urine. Biochemical Journ. **31**, 1623 (1937).

Révol, L. und *Paccard, R.* (Lyon): Sur le soufre total du lait (lait de femme et lait de vache). Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 25 (1937).

Rimington, C. und *Roets, G. C. S.* (Onderstepoort Vet. Res. Lab., Pretoria, S. Africa): Duality of the coproporphyrins in bovine congenital porphyrinuria. Nature **140**, 584 (1937). Ein Mikrokristallbild.

Rosenthal, O. (Histol. Lab. of the Univ. of Amsterdam, Holland; Biochemical Research Foundation of the Franklin Inst., 133 South 36th Street, Philadelphia, Pa.): The intensity of succinate oxidation in surviving liver tissue. Biochemical Journ. **31**, 1710 (1937).

Scheminzky, Fe. und *Fr.* (Physiol. Inst. d. Univ., Wien): Die Wirkung des galvanischen Stromes auf Zellgrenzflächen. Biochem. Ztschr. **293**, 256 (1937).

Schlenk, F. (Biochem. Inst. d. Univ. Stockholm): Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Cozymase. Naturwiss. **25**, 668 (1937).

Srinivasan, M. (Dept. of Biochemistry, Indian Inst. of Science, Bangalore): The enzymic determination of ascorbic acid. Biochemical Journ. **31**, 1524 (1937).

Stevens, D. S. und *Turner, W. J.* (Chicago, Ill.): The measurement of fluorescence intensity by photo-electric means. Journ. Lab. clin. Med. **23**, 81 (1937).

Straub, F. B. (Inst. f. med. Chem., Univ. Szeged): Über die Dehydrasekoppelungen in der C_4-Dicarbonsäurekatalyse. Ztschr. physiol. Chem. **249**, 189 (1937).

Takai, S. (Pediatric Dept., Fac. of Med., Tôhoku Imp. Univ., Sendai): An application of *Yoshimatsu's* blood calcium method in human milk. Tôhoku Journ. exp. Med. **31**, 426 (1937).

Urban, F. F. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Wien): Über die Verteilung der Phosphatide in normalen und pathologischen Herzen. Biochem. Ztschr. **293**, 264 (1937).

Vestin, R. (Biochem. Inst. d. Univ., Stockholm): Enzymatische Umwandlung von Codehydrase I in Codehydrase II. Naturwiss. **25**, 667 (1937).

Weise, W. (Chem. Abt. d. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten, Hamburg): Vergleichende Untersuchungen zur Methode der Hämoglobinbestimmung im Blute. Biochem. Ztschr. **293**, 64 (1937).

Wels, P. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Greifswald): Verfahren für kolorimetrische Reihenbestimmungen mit Redoxindikatoren unter Sauerstoffausschluß. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 429 (1937).

Wigglesworth, V. B. (Lab. of Zoophysiology, Copenhagen Univ.): A simple method of volumetric analysis for small amounts of fluid: Estimation of chloride in 0,3 μl. of tissue fluid. Biochemical Journ. **31**, 1719 (1937).

Willstaedt, H. (Uppsala, Med.-chem. Inst. d. Univ.): Zur chemischen Bestimmung des Vitamins B_1 (Aneurin). Naturwiss. **25**, 682 (1937).

Woods, D. D. und *Clifton, Ch. E.* (Biochem. Lab., Cambridge, Engl.): Studies in the metabolism of the strict anaerobes (genus *Clostridium*). VI. Hydrogen production and amino-acid utilization by *Clostridium tetanomorphum*. Biochemical Journ. **31**, 1774 (1937).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Drumm, P. J., Scarborough, H. und *Stewart, C. P.* (Biochem. Lab., Royal Infirmary, Edinburgh; Dept. of Med. Chem., Univ. of Edinburgh): The chemical identification of ascorbic acid in urine. Biochemical Journ. **31**, 1874 (1937).

Jauerneck, A. und *Gueffroy, W.* (Abt. f. Ohren-, Nasen-, Halskranke und Chem. Abt. d. Städt. Krankenhauses Berlin-Neukölln): Prontosilnachweis im Liquor. Klin. Wchschr. **16**, 1544 (1937).

Jendrassik, L. und *Polgár, A.* (Med. Klinik der Univ. Pécs, Ungarn): Die Auswertung der *Becker*schen Xanthoreaktion am Stufenphotometer. Klin. Wchschr. **16**, 1505 (1937).

Kühling, G. (Hautklinik der Univ. Köln): Bemerkungen zur quantitativen Porphyrinbestimmung. Klin. Wchschr. **16**, 1503 (1937).

Révol, L. (Lyon): Microdosage du soufre dans le sérum sanguin normal. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 22 (1937).

Révol, L. und *Trouillas, L.* (Lyon): Le soufre sous les différentes formes dans les sérums thérapeutiques. Technique simple de dosage du soufre minéral. Compt. rend. Soc. Biologie **126**, 24 (1937).

Silberstein, F., Rappaport, F. und *Reifer, I.* (Inst. f. allg. u. exper. Pathol. d. Univ. u. S. Canning Childs-Spital und -Forschungsinst., Wien): Bestimmung mehrwertiger Alkohole (Sorbit, Mannit usw.) neben Zucker im Blute. I. Mitteilung. Klin. Wchschr. **16**, 1506 (1937).

Wahren, H. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Uppsala): Über die Bestimmung des Vitamin C im Serum unter Benutzung des Stufenphotometers. Klin. Wchschr. **16**, 1496 (1937).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[2]

Al, J. (Dissertation, Amsterdam 1936): De geschiedenis, de economische beteekenis en het pharmaceutisch onderzoek van kruidnagelen. Pharmac. Weekbl. **74**, 1406 (1937). Enthält eine spektrographische Untersuchung mit Halbmikromengen.

Brüning, A. und *Schnetka, M.* (Preuß. Landesanst. f. Lebensm.-, Arzneimittel- u. gerichtl. Chemie, Berlin): Der chemische Nachweis von Metallspuren in Schußverletzungen. Chem.-Ztg. **61**, 827 (1937).

Chakravarti, S. N. und *Ray, M. B.* (Chemical Examiner's Lab., Agra, Indien): A new colorimetric test for novocaine and primary amines. Analyst **62**, 603 (1937).

De Jong, J. C. (Amsterdam, Apotheek Binnengasthuis): Het bepalen van jodium in glandulae thyreoideae. Pharmac. Weekbl. **74**, 1429 (1937).

Dept. of Scientif. a. Industrial Research (Veröffentlicht: London, H. M. Stationery Office): Methods for the detection of toxic gases in industry. I. Hydrogen sulphide. Analyst **62**, 607 (1937).

[1] *Durchgesehen werden*: Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

[2] *Durchgesehen werden*: Arch. Pharmaz.; Pharmaz. Zentralhalle; Pharmac. Weekbl.; außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

Drevon, B. (Lab. de Chim. de l'Ecole du Service de Santé Militaire, Paris): A propos de la réaction vanilline chlorhydrique de la morphine. — Action différentielle de quelques aldéhydes aromatiques sur la morphine et sur l'oxydimorphine. Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 292 (1937). Halbmikropräparativ.

Florence, G. und *Vincent, D.* (Lab. de Chim. biol. de la Fac. de méd., Lyon): Influence de l'autolyse cadavérique sur l'activité de l'arginase hépatique. Intérêt médico-légal. Compt. rend. Soc. Biol. **126**, 11 (1937).

Kiese, M. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Berlin): Chronische Arsenwasserstoffvergiftung. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 337 (1937).

Risi, A. (Inst. f. pharmakol. Chem. d. Univ., Neapel): Untersuchungen über ein Additionsprodukt von Antipyrin und β-Naphthol. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 195 (1937). Mikrokristallbilder.

Schulek, E. und *Clauder, O.* (Chem. Abt. des kgl. ung. Staatl. Hyg. Inst., Budapest): Bedeutung und Bestimmung des Schwefels von verschiedenen Bindungsformen in Arzneimitteln. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 653 (1937). Enthält Halbmikro- bis -makromethoden.

Schulek, E. und *Clauder, O.* (ebenda): Bedeutung und Bestimmung des Schwefels von verschiedenen Bindungsformen in Arzneimitteln. Pharmaz. Zentralhalle **78**, 625 (1937). Es werden Mikro- bis Halbmikromengen bestimmt.

Tanaka, U. und *Ohkubo, Y.* (Veterinär-med. Abt., Landwirtsch. Fak. d. Kais. Univ., Tokyo): Beitrag zur Pharmakologie des Kaffeins und des Alkohols beim Pferde. Journ. Coll. Agric., Tokyo, Imp. Univ. **14**, 153 (1937).

Trabucchi, E. (Inst. di Farmacol., della R. Univ. di Padova): Sul dosaggio della ergonovina nei preparati di segale cornuta. Boll. Soc. Ital. Biol. sper. **12**, 232 (1937).

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Ant-Wuorinen, Olli und *Kotonen, Eeva* (Lab. des Sozialministeriums in Helsinki, Finnland): Bestimmung des Methylalkoholgehaltes in Alkohol und alkoholischen Getränken. II. Mitteilung. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 273 (1937).

Barta, L. (Kön. ung. Tabakversuchsstation, Pallag, Ungarn): Die photometrische Bestimmung der Peroxydase und Phenolase. Biochem. Ztschr. **293**, 228 (1937).

Bodnár, J. und *Nagy, L.* (Med.-chem. Inst. d. Univ. Debrecen): Über den Pyridingehalt des Tabaks. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 302(1937).

Brioux, Ch. und *Jouis, E.* (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Le diacétyle dans les beurres normands. Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 526 (1937). Ausgangsmaterial 400 bis 500 g.

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

Cadambi Narasimha Acharya (Fermentation Dept., Rothamsted Experimental Stat., Harpenden, Herts., and the Dept. of Biochemistry, Indian Inst. of Science, Bangalore): Determination of the furfuraldehyde yield of soils and of plant materials admixed with soil. Biochemical Journ. **31**, 1800 (1937).

Ferguson, N. M. (St. Louis Coll. of Pharmacy): The effect of individual environmental factors on the chemical constituents of plants. I. Glucosides of flax. Journ. Amer. pharmac. Assoc. **26**, 797 (1937). Enthält eine unwesentlich modifizierte Mikro-HCN-Titrationsmethode.

Fischer, R. (Pharmakognost. Inst. d. Univ. Innsbruck): Das Verhalten von Glykosiden bei der Mikrosublimation. Arch. Pharmaz. **275**, 516 (1937).

Franke, H. M. (Bot. Inst. d. Techn. Hochsch. Dresden): Untersuchungen über die Physiologie der pflanzlichen Virose. Biochem. Ztschr. **293**, 39 (1937).

Fromm, F. (Med.-chem. Inst. d. Univ. Wien): Die Bestimmung des Pyrrolgehaltes im Tabakrauch. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 434 (1937). Halbmikromethode.

Gaffron, H. (Kais. Wilh.-Inst. f. Biologie, Berlin-Dahlem): Das Wesen der Induktion bei der Kohlensäure-Assimilation grüner Algen. Naturwiss. **25**, 715 (1937).

Higasi, T. (Inst. of Physical a. Chem. Research, Komagome, Hongo, Tokyo): On some constituents of *Saké*, especially those contained in minute quantities. Scient. Papers Inst. physical chem. Res., Japan **33**, 1 (1937). Unter anderem halbmikro- bis mikropräparativ. Mikrophotogramme. Zum Teil Anwendung von mikroanalytischen Methoden.

Lucius, F. (Hyg. Staatsinst. [Abt. f. Lebensmittelunters.], Hamburg): Die Bestimmung der Glykose und der Fructose durch Oxydation in saurer Lösung. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 113 (1937). Enthält eine maßanalytische Halbmikrobestimmung.

Martin, L. F. (Food Research Div., Bureau of Chemistry a. Soils, Washington?), *McKinney, H. H.* und *Boyle, L. W.* (Div. of Cereal Crops and Diseases, Bureau of Plant Industry, Washington?): Purification of tobacco mosaic virus and production of mesomorphic fibers by treatment with trypsin. Science, N. Ser. **86**, 380 (1937).

Neu, R. (Dresden): Das Verderben der Fette und Öle. Die *Kreis*-Reaktion und ihre Träger. Chem.-Ztg. **61**, 733 (1937). Spektrographische Ausführungsart.

Straub, J., van Stijgeren, G. A. und *Kabos, W. J.* (keine Ortsangabe): Laboratorium-mededelingen ooer 1936 van den keuringsdienst van Waren te Amsterdam. Chem. Weekbl. **34**, 730 (1937). Enthält unter anderem eine Übersicht über Mikrophosphorsäurebestimmung in Hühnereiweiß.

Strohecker, R., Riffart, H. und *Haberstock, J.* (Univ.-Inst. f. Nahrungsmittelchem., Frankfurt a. M.): Die stufenphotometrische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink mittels Dithizon in Wässern und Lebensmitteln. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 155 (1937).

van Itallie, L. (keine Ortsangabe): Deux cas d'intoxication arsénicale. Journ. Pharmac. Chim. (8), **26**, 289 (1937). Anwendung der Methode von *Cribier* nach vorhergehender besonderer Veraschungsmethode.

Waser, E. und *Mosca, G.* (Lab. des Kantonchemikers, Zürich): Über die Aromastoffe der Kirschmaische. Ztschr. Unters. Lebensmittel **74**, 134 (1937). Enthält einen halbmikropräparativen Teil.

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Beamish, F. E. und *Scott, M.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): Analysis of platinum metals-silver assay bead. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 460 (1937).

Clarke, B. L., Wooten, L. A. und *Struthers, J. D.* (Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y.): Separation and determination of impurities in lead. I. Tin. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 349 (1937).

Dept. of Scientif. a. Industrial Research (Veröffentlicht: London, H. M. Stationery Office): Methods for the detection of toxic gases in industry. I. Hydrogen sulphide. Analyst **62**, 607 (1937).

Evans, R. N. und *Davenport, J. E.* (Research Bureau, Brooklyn Edison Co., Inc., Brooklyn, N. Y.): Small chemical changes in an insulating oil associated with oxidation. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 321 (1937). Unter anderem Anwendung der Dithizonmethode.

Fahey, J. J. (Geol. Survey, Washington, D. C.): Determination of mercurous chloride and total mercury in mercury ores. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 477 (1937). Es werden Mengen von höchstens 50 mg bestimmt.

Forbes, E. C. und *Beamish, F. E.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): Surface effects of the platinum metals on silver assay beads. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 397 (1937). Mikrophotogramme.

Geffcken, W. und *Prausnitz, P. H.* (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena): Über die Eigenschaftsprüfung von Laboratoriumsgläsern und über einige für die Mikrochemie geeignete Formen solcher Gläser. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 426 (1937). Übersicht.

Haitinger, M. (Univ. Wien): Fluorescenzmikroskopie. Chem.-Ztg. **61**, 847 (1937). Übersicht.

Heinemann, G. und *Rahn, H. W.* (Southern Alkali Corporation, Corpus Christi, Tex.): Estimation of total reducible sulfur in caustic soda. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 458 (1937). Ausgehend von 50 g Probe.

Hiltner, W. (Org.-analyt. Abt. der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen): Bestimmung kleinster Mengen Kupfer und Mangan in Geweben. Ztschr. analyt. Chem. **110**, 241 (1937).

King, E. J. (British Postgraduate Med. School, London): Solubility of silica dusts. Nature **140**, 320 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

Kochor, St. J. (185 Madison Ave., New York, N. Y.): Determination of barium, sulfur and sulfates. A rapid and accurate volumetric method. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 331 (1937). Es werden Halbmikro- bis Mikromengen von Schwefel bestimmt.

Levin, H. und *Uhrig, K.* (The Texas Company, Beacon, N. Y.): Determination of carbon and hydrogen in gasoline and other volatile oils. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 326 (1937). Halbmikro- bis Makromethode.

McNaught, K. J. (Chemistry Section, Dept. of Agric., Wellington, New Zealand): Cobalt content of limonites used in the treatment of bush sickness. Analyst **62**, 467 (1937).

Peffer, E. L. (Washington): Device for testing haemocytometers and other pipettes of small capacity. Journ. Nat. Bur. Standards **19**, 177 (1937).

Petersen, A. (keine Ortsangabe): Schreibender elektrochemischer Sauerstoffmesser. Chem. Fabrik **10**, 454 (1937) und Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **18**, 165 (1937).

Roßmann, E. (I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen): Vereinfachte Prüfmethoden für Anstrichfilme. Angew. Chem. **60**, 854 (1937). Enthält eine Mikromethode.

Russell, J. J., Beamish, F. E. und *Seath, J.* (Univ. of Toronto, Toronto, Ont., Canada): Determination of osmium in a lead assay button. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 475 (1937).

Sandell, E. B. (School of Chem., Inst. of Technol., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn.): Determination of copper, zinc and lead in silicate rocks. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 464 (1937).

Weber, H. H. (Berlin, Abt. f. allg. u. Arbeitshygiene des Reichsgesundheitsamtes): Zur Methodik der Analyse technischer Lösungsmittel. VII. Chem.-Ztg. **61**, 807 (1937).

Zombory, L. (Orsz. Természettudományi Múzeum; ásvány-őslenytárának kémiai laboratorium; Budapest): Mikro-arany meghatározások aranyötvözetekből. (Mikrogoldbestimmungen in Goldlegierungen.) Magy. chemiai folyóirat **43**, 101 (1937).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Binnington, D. S. (Grain Research Lab., Board of Grain Commissioners for Canada, Winnipeg, Canada): An improved reaction microapparatus. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 353 (1937).

Breuer, F. (Dept. of Chem., Pennsylvania State Coll., State College, Pa.): Operations of analytical microbalances highly sensitive to temperature changes. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 354 (1937).

Breuer, F. (ebenda): Modified micro-*Dumas* nitrogen determination with readily available, air-free carbon dioxide. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 354 (1937).

[1] *Durchgesehen werden vor allem*: Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Lab. clin. Med.; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Dunbar, R. E. (Iowa State Coll., Ames, Iowa): A macro- or micro-*Gooch* filter. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 355 (1937).

Franke, H. M. (Bot. Inst. d. Techn. Hochsch. Dresden): Untersuchungen über die Physiologie der pflanzlichen Virose. Biochem. Ztschr. **293**, 39 (1937).

Frederick, R. C. (Royal Naval Medical School, R. N. Coll., Greenwich, London S. E. 10): The *Hartridge* reversion spectroscope for the examination of blood for carbon monoxide; improvements in design, assembly and technique. Analyst **62**, 452 (1937).

Geffcken, W. und *Prausnitz, P. H.* (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena): Über die Eigenschaftsprüfung von Laboratoriumsgläsern und über einige für die Mikrochemie geeignete Formen solcher Gläser. Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 426 (1937). Übersicht.

Greenspan, J., La Mer, V. K. und *Liotta, S.* (Dept. of Chem., Columbia Univ., New York): A semi micro gas evolution apparatus applied to kinetic studies in heavy water. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1606 (1937).

Hamill, W. H. (Fordham Univ., New York, N. Y.): A manometer for carbon and hydrogen pressure regulation. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 355 (1937).

Jones, G. und *Stauffer, R. E.* (Mallinckrodt Chem. Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): The drainage error in viscosimetry of aqueous solutions. Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1630 (1937). Präzisionsmeßvorrichtung.

MacNevin, W. (Ohio State Univ., Columbus, O.): A microcentrifuge. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **9**, 356 (1937).

Minibeck, H. (II. mediz. Abt. des Krankenhauses Wieden, Wien): Beiträge zur quantitativen fluoreszenzphotometrischen Mikroanalyse. I. Mitteilung: Ein neues Fluoreszenzphotometer zur Messung der durch sichtbares Licht erregten Fluoreszenz (mit Zusatzgerät für ultraviolettes Licht). Biochem. Ztschr. **293**, 219 (1937).

Weise, W. (Chem. Abt. d. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten, Hamburg): Vergleichende Untersuchungen zur Methode der Hämoglobinbestimmung im Blute. Biochem. Ztschr. **293**, 64 (1937).

Wind, F. (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tübingen): Versuche zur unmittelbaren Bestimmung des Flüssigkeitsaustritts aus den Blutkapillaren des Mesenteriums und des Nierenglomerulus beim Kaltblüter. Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **186**, 161 (1937).

Mitteilungen aus mikrochemischen Gesellschaften.

American Chemical Society.

(Physical and Inorganic Division.)

A Symposium on "The Uses of the Polarizing Microscope" was held under the auspices of the Physical and Inorganic Division of the American Chemical Society, at the Fall meeting in Rochester, N. Y., on the afternoon of September 9.

Between 200 and 300 persons attended, and technical representatives of several firm's manufacturing polarizing microscopes exhibited instruments and accessories and answered questions. The papers were profusely illustrated by lantern slides and by microprojection.

The Symposium was under the direction of Professor *C. W. Mason* of the Department of Chemistry of Cornell University, who reviewed and demonstrated many of the basic properties of doubly refractive materials, as an introduction to the other papers.

Dr. C. P. Saylor, microscopist of the U. S. Bureau of Standards spoke on "Limits in the Determination of Optical Properties with the Polarizing Microscope", with particular emphasis on more accurate methods for measurements of refractive indices of crystals, and their value for identification.

Dr. E. P. Partridge, formerly of the U. S. Bureau of Mines and now of the Hall Laboratories, Pittsburgh, in a paper on "The Polarizing Microscope in Applied Physical Chemistry" reviewed numerous applications to phase studies in aqueous salt systems, particularly potash extraction and water conditioning. An extended discussion, dealing with microscopical structures in slags and refractories, was contributed by *Dr. Olaf Andersen* of the U. S. Steel Corporation Research Laboratory.

E. A. Georgi, of the Experiment Station of the Hercules Powder Co. gave "A Review of the Applications of Polarized Light to Fiber Study", in which he pointed out the need for extending the work of *Ambronn*, *Frey*, and others, in correlating optical properties of natural and artificial fibers with chemical treatments and with permeation processes.

Dr. R. W. Dayton, metallurgist at the Battelle Memorial Institute in discussing "The Polarizing Microscope for Opaque Materials", presented a valuable introduction to this new application of polarized light in metallography and ore dressing.

C. W. Mason.

Microchemical Club (Great Britain).

Chairman: *Janet W. Matthews* Ph. D., Imperial College of Science and Technology, South Kensington, London SW 7

Secretary: *J. R. P. O'Brien* M. A., Biochemical Department, University, Oxford

A joint meeting of the Microchemical Club, the Leeds Area Section of the Institute of Chemistry and the Leeds University Chemical Society was held on Friday the 15th October 1937 in the Chemistry Lecture Theatre of the University of Leeds. The proceedings included a general discussion on the "Applications of Microchemistry".

Prof. *H. V. A. Briscoe* in a brief introductory address adduced the work done by Prof. *R. Whytlaw-Gray* in collaboration with *Ramsay* on radium emanation as one of the best examples of the elegance and utility of microchemical methods. They were no new thing: what was new was such a development and extension of micro-technique that any chemist who was prepared to spend a few hours in studying the matter might thereby save ever after a considerable proportion of the time and effort expended on many common chemical manipulations. In illustration of this point he described and illustrated with slides the apparatus and methods used in some common micro-manipulations.

The address was followed by an exhibition of films illustrating microchemical technique with explanatory comments by *Dr. J. Matthews*. The following papers were then read:

Prof. *F. G. Tryhorn*: "Micromethods in Forensic Chemistry."

Examples were cited of the value of micro-methods in the examination of the very small amounts of material which frequently figure as exhibits in police cases. The need for the development of new micro-methods for the examination of certain types of exhibit was indicated.

W. F. Stephenson: "Applications of Microanalytical technique in the Paper and the Cement Industries."

A thorough investigation into the possibilities of applying micro-technique to routine analysis, particularly gravimetric work, in the Cement and Paper industries has demonstrated a saving of time and expense. For industrial work an air-damped micro-balance is advocated. In the Cement industries micromethods have proved successful in determinating gravimetrically such substances as calcium, silica, iron, and magnesium and, in qualitative work, the utilisation of "spot tests" will be of great value. Similarly in the paper industry the use of micro-methods in determining nitrogen content of paper, in analysing water, coal, oil and samples of alum, and estimating lignin has ensured a marked reduction in the time expended in such operations without affecting the accuracy of the results. Besides applications to standard analytical operations micro-methods have succeeded where macro-methods cannot be employed; e. g. estimation of soluble alum in newsprint and free fatty acids in oil drops. Examination of specks in pulp and paper can also be made by qualitative micro-methods.

N. Strafford: "A Colorimetric method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter."

The method is an adaptation to quantitative work of the phospho-molybdenum blue reaction. The organic matter (5 g.) is destroyed by wet oxidation by mixed nitric and sulphuric acids. The tin is precipitated as the sulphide

from acid solution, copper and titanium (the only two metals which interfere) being held in solution by thiourea and tartaric acid respectively. The tin sulphide is decomposed with sulphuric acid and hydrogen peroxide, and then reduced to the stannous condition by aluminium foil and dilute hydrochloric acid. The reduction and subsequent formation of phospho-molybdenum blue takes place in an inert atmosphere (carbon dioxide). The blue colouring matter is extracted by amyl alcohol (in which it forms a relatively stable solution) and evaluated by means of the *Lovibond* tintometer, photoelectric absorptiometer, or step photometer.

Platinum, silver, mercury, lead, arsenic, bismuth zinc, cadmium, nickel, cobalt, iron aluminium and chromium do not interfere. The method will indicate the presence of 0,02 mg. of tin (equivalent to 4 parts per million using 5 g. sample). For tin contents of 10 parts per million and upwards, the accuracy is of the order of 10%.

A full description of the method will shortly appear in *Mikrochimica Acta.*

E. Coakill: "The Application of Micro-methods to General Industrial Analysis."

The paper deals with the estimation of carbon and hydrogen in fuels and also their proximate analysis, results by micro and macro methods being quoted for comparison.

Brief details of a scheme for the estimation of impurities in Pig Lead are given, also a proposed process for the examination of deposits from locomotives, consisting essentially of oil, water, solids coal and abraded metal. Reference is made to a micro-viscosimeter and several instances of the application of "spot tests" to commercial problems are mentioned.

D. T. Gibson: "Description of *Lindner's* Apparatus."

Professor *Josef Lindner* of Innsbruck has developed *Pregl's* microcombustion method for C—H so that the resulting CO_2 and H_2O are determined by titration instead of by weighing. The method has the advantages of eliminating all the difficulties associated with the film of moisture on the absorption tubes, variation of zero of balance during estimation and (since all connections are ground joints) the vagaries of rubber connections.

The Tube filling is similar to *Pregl* except that metallic copper replaces lead peroxide. The combustion is carried out with a limited supply of air/oxygen and the sweeping out with nitrogen. The copper thus remains in metallic state for a prolonged period.

The striking novelty of the process is the introduction of an easily hydrolysed, but non-volatile substance, naphthyl oxychlorphosphin by means of which H_2O is quantitatively converted to HCl, which is swept on and trapped in a second receiver and so titrated.

$$C_{10}H_7PO \cdot Cl_2 + H_2O \rightarrow C_{10}H_7PO_2 + 2\,HCl.$$

Even more surprising—but perfectly definite—is the fact that $^1/_2$ ccm. water suffices to trap the HCl and yet permits *all* the CO_2 to pass on. The CO_2 is trapped in approximately twice the required volume of ice-cold baryta, and the excess determined by back titration.

The estimation requires from $1^1/_2$ to 2 hours, 2–4 mg. substance, and yields results as good for carbon and definitely better for hydrogen than the usual methods. The process is described in detail in Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, *Lindner*, Berlin: Verlag Chemie, 1935, and in Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 (1925).

The essential glassware can be purchased for about £ 5.

On Saturday Oct. 16th, an ordinary meeting of the Club was held when the formation of a Northern group of the Club was discussed. *M. Corner* demonstrated a small bomb of illomite capable of use in the estimation of sulphur, halogen and phosphorus on 5 mg. samples of organic compounds.

Österreichische Mikrochemische Gesellschaft.

Präsident: Prof. Dr. *R. Wasicky.* Sekretär: Prof. Dr. *F. Feigl.*
Anschrift: Wien IX, Währingerstraße 25.

In der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft wurden folgende Vorträge gehalten:

Am 4. November 1937: Dozent Dr. *L. Fuchs* (Assistent am pharmakognostischen Institut der Universität Wien): „Ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat mit vollständig eingebautem Thermometer" (mit Vorweisungen).

Dr. *F. Hecht* (Assistent am Institut für analytische Chemie der Universität Wien): „Vorweisung neuer apparativer Behelfe zur mikrochemischen Gewichtsanalyse.

Am 2. Dezember 1937: Dozent Dr. *R. Uzel,* Prag: „Die Anwendung von Mikromethoden in der Mineralwasseranalyse" (mit Vorführungen).

Die Vorträge fanden im großen Hörsal des I. Chemischen Universitäts Institutes statt. Zahlreiche wissenschaftliche Gesellschaften waren eingeladen. Allen Vorträgen schlossen sich rege Diskussionen an.

Buchbesprechungen.[1]

W. Prodinger: **Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse.** XII, 163 S. Stuttgart: F. Enke, 1937. RM 15,—, Lwd. RM 16,80.

In der von *M. Margosches* begründeten und seit dessen Tode von *W. Böttger* verdienstvoll fortgeführten Sammlung „Die chemische Analyse" ist als 37. Band die Monographie „Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse" von *W. Prodinger* erschienen, die ein sehr aktuelles Teilgebiet der analytischen Chemie behandelt.

Seit der Anwendung des Dimethylglyoxims zur quantitativen Bestimmung des Nickels durch *Tschugaeff-Brunck* im Jahre 1905 hat die Anwendung organischer Reagenzien sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analyse eine sehr große Entfaltung erfahren, und heute gibt es nur wenige Metalle, deren quantitative Bestimmung nicht mit Hilfe organischer Reagenzien in exakter Weise durchführbar wäre. Das gleiche gilt auch für zahlreiche Säuren bzw. Säurereste. Die zunehmende Bedeutung organischer Reagenzien für die analytische Chemie anorganischer Stoffe ließ daher eine buchmäßige Darstellung dieses Gebietes sowohl im Hinblick auf die chemischen Grundlagen als auch der praktischen Anwendung als sehr wünschenswert erscheinen.

Die vorliegende Monographie gliedert sich in einen kurzen theoretischen Teil, in dem in sehr instruktiver Weise der Chemismus der Wirksamkeit organischer Reagenzien erörtert wird, und in einen praktischen Teil, in welchem genaue Vorschriften zur Durchführung diesbezüglicher Bestimmungs- und Trennungsmethoden angegeben werden. Aus der Darstellung *Prodingers*, die sich durch besondere Übersichtlichkeit und Vollständigkeit auszeichnet, gehen die mannigfaltigen Vorzüge organischer Reagenzien, wie Einsinnigkeit der Wirksamkeit, Einschränkung unvermeidlicher Analysen- und Wägefehler durch das große Molekulargewicht der gebildeten metallorganischen Verbindungen hervor. Dank dieser Vorzüge eignen sich ja organische Reagenzien ganz besonders für mikrochemische Methoden, die gleichfalls in dem vorliegenden Buch ausführlich behandelt werden.

Der Referent möchte lediglich dem Wunsch Ausdruck geben, daß entsprechend dem Titel des Buches in einer hoffentlich baldigen Neuauflage auch die Fällung von Nichtmetallen und Anionen mit organischen Reagenzien Aufnahme finden möge, wofür ja einschlägiges Material vorhanden ist.

Es ist zu erwarten, daß das sehr schön ausgestattete Buch *Prodingers* viele Analytiker, die bisher vor der Verwendung organischer Reagenzien zurückscheuten, zur praktischen Benützung der neuen Methoden veranlassen

[1] Da die „Mikrochimica Acta" vornehmlich zur Veröffentlichung von Originalarbeiten bestimmt sind und auch für diese eine knappe Darstellung erforderlich ist, um eine möglichst schnelle Publikation zu gewährleisten, können nur solche Bücher besprochen werden, deren Inhalt für die Mikrochemie von Interesse ist.

und die in verschiedenen Forschungsgebieten tätigen Fachkollegen zum weiteren Ausbau dieses wertvollen Zweiges der chemischen Analyse anregen wird.

F. Feigl-Wien

E. Einecke: **Das Gallium.** 155 S. mit 17 Abb. im Text. Leipzig: L. Voss, 1937. RM 12,—.

Das Gallium gehört zu jenen Elementen, welche wohl weit verbreitet sind, aber zumeist nur in sehr geringen Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4}%) vorkommen. Dementsprechend kann die erste Darstellung dieses Elementes (wenige mg) aus großen Mengen Zinkblende durch *Lecoq de Boisbaudran* als mikrochemische Leistung gewertet werden. Bis vor kurzem waren viele der sich mit Gallium beschäftigenden Forscher infolge des hohen Preises genötigt, ihre Untersuchungen mit kleinen Materialmengen durchzuführen.

Die vorliegende Monographie *Eineckes* stellt eine vollständige und leicht faßliche Übersicht über die Chemie und Physik des Galliums dar. Es werden das Vorkommen und die Gewinnung des Galliums, seine Eigenschaften sowie seine anorganischen und zahlreiche organische Verbindungen eingehend besprochen. Den Leser dieser Zeitschrift dürften die Abschnitte über die Analyse des Galliums besonders interessieren und ihm viele wertvolle Anregungen bieten. Wenngleich die spektroskopische Methode, mit deren Hilfe *Lecoq* das Element entdeckte, den rein chemischen Arbeitsweisen sowohl hinsichtlich Empfindlichkeit als auch Spezifität noch immer überlegen ist, so besteht kein Zweifel, daß ein Ausbau der mikroanalytischen Methoden noch mancherlei Verbesserungen ermöglichen wird, dem durch diese inhaltsreiche Monographie vorgearbeitet wird.

Sehr erfreulich ist der niedrige Preis des Buches. Dieser Umstand erleichtert es jedem, sich in die zumeist wenig bekannte Chemie und Physik des Galliums einzuarbeiten.

P. Krumholz-Wien

Gerhard Kramer: **Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen.** Ausführung und Reaktionsbilder. Mit einem Vorwort von *W. Böttger*, Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1937. Mit 8 Kunstdrucktafeln. 35 S. RM 5,60.

Das Büchlein bringt in kurzer Zusammenfassung eine Auswahl qualitativer Mikroreaktionen in Form der Kristallfällung von den wichtigsten Kationen und auch einzelnen Anionen. Vom Standpunkte der Übersichtlichkeit ist es zu begrüßen, daß nur solche Reaktionen berücksichtigt werden, welche mit den einfachsten Mitteln durchgeführt auch beim Anfänger bei Befolgung der gebrachten Vorschriften ein einwandfreies Gelingen voraussetzen lassen. Der didaktische Erfolg ist sicherlich auch dadurch gewährleistet, daß ähnlich wie in „*Emich*: Mikrochemisches Praktikum" in fortlaufender Numerierung 43 Reaktionen von den verschiedenen Elementen genau besprochen, auf verschiedene für den Praktiker wichtige Eventualitäten, wie z. B. die störende Einwirkung anderer Elemente aufmerksam gemacht und neben der Nachweisgrenze auch die für die im Anhange gebrachten Mikrophotographien geltenden Vergrößerungsverhältnisse angegeben werden. Neben der Besprechung der Reaktionen ist auf die sorgfältige Ausführung der Mikrophotographien besonderes Gewicht gelegt. Druck und übersichtliche Zusammenstellung lassen nichts zu wünschen übrig. Die im Vorwort von *W. Böttger* gebrachten Hinweise auf die Gesichtspunkte, die für die Herausgabe dieser Schrift maßgebend gewesen sind, erscheinen damit vollkommen gerechtfertigt.

A. Mayrhofer-Wien

Autorenverzeichnis.

Ajtai, M., s. *Szebellédy, L.* S. 299.

American Chemical Society. (Sitzungsbericht.) S. 359.

Anger, V. Zwei neue mikrochemische Nachweise organischer Verbindungen. Nachweis von primären aromatischen Aminen mit Natriumpentacyanoaquoferriat. Nachweis von m-Dinitroverbindungen mit Kaliumcyanid. S. 3.

Anger, V., s. *Feigl, F.* S. 107.

Augusti, S. Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben. S. 47.

Azzam, A. A. Some Contributions to the Microchemical Examination of Explosives and Ammunition. S. 283.

Bailey, A. J. The Detection, Identification and Gravimetric Determination of Pentosans and Pentoses. S. 35.

Baroni, E. Über das Vorkommen von Kupfer in der Retina. S. 91.

Beck, G. Mikrochemische Reaktionen des Scandiums. S. 9.

Beck, G. Der Nachweis von Indium mit Morin und von einigen Schwermetallen mit Kakothelin. S. 287.

Bosson, Gh. Microdosage Photométrique de l'Allantoïne. S. 74.

Bugyi, B., s. *Kocsis, E. A.* S. 291.

Chen-Hua Huang, s. *Frehden, O.* S. 20.

Christiani, A., Frh. v. und *Ch. Hofmann.* Über die Spaltung von Glykosiden im Hochvakuum. S. 93.

Cimerman, Ch., s. *Wenger, P.* S. 314.

Corbaz, A., s. *Wenger, P.* S. 314.

Diemair, W. und *Herrmann-Tross.* Die Anwendung von Mikroverfahren bei der Lebensmitteluntersuchung. S. 333.

Dische, Z. und *K. Schwarz.* Mikromethode zur Bestimmung verschiedener Pentosen nebeneinander bei Gegenwart von Hexosen. S. 13.

Eegriwe, E. Zum Nachweis von Methylalkohol. S. 329.

Einecke, E. Das Gallium. (Besprechung). S. 364.

Fabian, F. Über ein Mikroscheidegerät. S. 332.

Feigl, F. und *V. Anger.* Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von nativem Eiweiß. S. 107.

Frehden, O. Eine neue Probe auf Verdorbenheit von Fetten. S. 214.

Frehden, O. und *Chen-Hua Huang.* Nachweise von Glycerin. S. 20.

Frehden, O. und *L. Goldschmidt.* Die Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln. III. Mitteilung. Nachweis von Zuckern und anderen Kohlenhydraten. Nachweis von α-Aminosäuren durch Überführung in Aldehyde. S. 184.

Fuchs, L. Ein neuer Mikroschmelzpunkt- und Sublimationsapparat mit vollständig eingebautem Thermometer. S. 317.

Goldschmidt, L., s. *Frehden, O.* S. 184.

Haas, Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 155, 242, 343.

Hecht, F. Die quantitative Mikro-Mineralanalyse und ihre Ergebnisse. (Sammelreferat.) S. 120.

Hecht, F. Mikro-Silikatanalyse. S. 188.

Hecht, F. und *M. v. Mack.* Mikrogravimetrische Bestimmung von Arsen und Antimon. S. 218.

Hecht, F., s. *Mack, M. v.* S. 227.

Herrmann-Tross, G., s. *Diemair, W.* S. 333.
Hofmann, Ch., s. *Christiani, A., Frh. v.* S. 93.
Hönel, F., s. *Krumholz, P.* S. 177.
Kaunitz, H. und *A. Marko.* Über einen Ultrazentrifugenkreisel von hoher Leistungsfähigkeit. S. 24.
Kittel, S., s. *Waelsch, H.* S. 97.
Kocsis, E. A. und *B. Bugyi.* Nachweis des Folliculins im filtrierten ultravioletten Licht. S. 291.
Königstein, R. und *C. Wetzler-Ligeti.* Zur Methodik der mikrochemischen Fettbestimmung in biologischen Flüssigkeiten. S. 85.
Kramer, G. Mikroanalytische Nachweise anorganischer Ionen. (Besprechung.) S. 364.
Krumholz, P. und *F. Hönel.* Die mikroanalytische Verwertung von Diarylcarbazonen. Reaktionen des Quecksilbers. Reaktionen des Kupfers und Eisens. Reaktionen des Cadmiums. Reaktionen der Molybdänsäure. Reaktionen der Chromsäure. S. 177.
Krumholz, P. und *H. Watzek.* Über die katalytische Wirkung von Gold bei der Reduktion von Silbersalzen. S. 80.
Lehnartz, E. Einführung in die chemische Physiologie. (Besprechung.) S. 175.
Mack, M. v. und *F. Hecht.* Mikrogravimetrische Trennung von Zinn und Antimon. S. 227.
Mack, M. v., s. *Hecht, F.* S. 218.
Madis, W., s. *Szebellédy, L.* S. 57.
Marko, A., s. *Kaunitz, H.* S. 24.
Martini, A. Über mikrochemische Reaktionen des Mercuro-Kations. S. 296.
Microchemical Club (Great Britain). (Sitzungsbericht.) S. 360.
Österreichische Mikrochemische Gesellschaft. (Sitzungsbericht.) S. 362.
Peham, A. Zur Methodik der Purinbestimmung in kleinen Mengen tierischer Gewebe. S. 65.
Pincusson, L. Mikromethodik. (Besprechung.) S. 176.
Prodinger, W. Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. (Besprechung.) S. 363.
Rappaport, F. und *I. Reifer.* Methodisches zur Milchsäurebestimmung. I. Mitteilung. Bestimmung der Milchsäure im Blute mit physiologischen Zuckerwerten. S. 62.
Rappaport, F. und *I. Reifer.* Über die Verwendung von Perjodat zur maßanalytischen Bestimmung von Ketosen. II. Mitteilung. S. 273.
Reifer, I., s. *Rappaport, F.* S. 62, 273.
Rosenthaler, L. Nachweis der häufigsten Bestandteile von Harn- und Gallensteinen mit mikrochemischen Reaktionen. S. 1.
Sabalitschka, Th. Nachweis und kolorimetrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln u. dgl. S. 111.
Schwarz, K., s. *Dische, Z.* S. 13.
Strafford, N. A Colorimetric Method for the Determination of Minute Amounts of Tin in Organic Matter. S. 306.
Szebellédy, L. und *M. Ajtai.* Nachweis des Eisencyanid-Ions durch Katalyse. S. 299.
Szebellédy, L. und *W. Madis.* Phosphormolybdänsäure als Redoxindikator bei der Bestimmung von Hydrazinsalzen mit Kaliumbromat. S. 57.
Thomson, Th. A. The Detection of Cobalt, Copper and Nickel. S. 280.
Viditz, F. v. Einige Laboratoriumsbehelfe für analytische Arbeiten. S. 209.
Waelsch, H. und *S. Kittel.* Zur Mikrobestimmung des Calciums in Blutplasma und Blutserum. S. 97.
Watzek, H., s. *Krumholz, P.* S. 80.
Wenger, P., Ch. Cimerman und *A. Corbaz.* Sur la micro-dosage du cobalt au moyen de l'acid anthranilique. S. 314.
Wetzler-Ligeti, C., s. *Königstein, R.* S. 85.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Julius Springer, Wien I, Schottengasse 4. — Verantwortliche Schriftleiter: Prof. Dr. *Fritz Feigl*, Wien IX, Währingerstr. 38 und Prof. Dr. *Richard Wasicky*, Wien IX, Währingerstr. 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.